THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

(Mention Sciences)

PAR

Georges PLANTE

PREMIERE THESE

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA PASSIVITE D'ACIERS INOXYDABLES EN MILIEU NITRIQUE BOUILLANT

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 20 décembre 1969 devant la Commission d'Examen

MM.	CHAUDRON	Président
	TALBOT MONTUELLE	Examinateurs
	CORIOU	Invité

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

(Mention Sciences)

PAR

Georges PLANTE

PREMIERE THESE

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA PASSIVITE D'ACIERS INOXYDABLES EN MILIEU NITRIQUE BOUILLANT

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 20 décembre 1969 devant la Commission d'Examen

MM.	CHAUDRON	Président
	TALBOT MONTUELLE	Examinateurs
	CORIOU	Invité

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen

M. ZAMANSKY

MM.	GRASSE	T	Evolution des êtres organisés
	PREVOST	T	Chimie organique
	WYART	T	Minéralogie & cristallographie
	TEISSIER	T	Zoologie
	AUGER	T	Physique quantique & relativité
	MONNIER	T	Physiologie générale
	PIVETEAU	T	Paléontologie
	ROCARD	T	Physique E.N.S.
	CARTAN	T	Mathématiques E.N.S.
	LAFFITTE	T	Chimie générale
	N...	T	Géométrie supérieure
	COULOMB	T	Physique du globe
	CRETIEN	T	Chimie minérale
	BOCQUET	T	Zoologie
	KASTLER	T	Physique E.N.S.
	EPHRUSSI	T	Génétique
	GAUTHERET	T	Biologie végétale CPEM
	LUCAS R.	T	Recherches physiques
	THOMAS A.	T	Biologie
	MORAND	T	Physique enseignement
	SOLEILLET	T	Physique CPEM
	FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides
	DRACH	T	Biologie maritime
	QUENEY	T	Météorologie & dynamique de l'atmosphère
	GALLIEN	T	Embryologie
Mlle	CAUCHOIS	T	Chimie Physique
MM.	THELLIER	T	Physique du Globe
	PONCIN	T	Mécanique générale
	DUBREIL	T	Arithmétique & Théorie des nombres
	GAGNIARD	T	Géophysique appliquée
	CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire
	CUVILLIER	T	Micropaléontologie
	TRILLAT		Microscopie & diffraction électronique
	WIEMANN	T	Chimie organique & structurale
	VASSY	T	Physique de l'atmosphère
	DESTOUCHES	T	Théorie physique
	AMIEL	T	Chimie générale
	MATHIEU J.P.	T	Physique optique
	COUTEAUX	T	Cytologie
	CHOQUET	T	Théorie des fonctions & topologie
	FELDMANN	T	Biologie végétale marine
	JOST	T	Physiologie comparée
	FORTET	T	Calcul des probabilités & physique math.
	SCHWARTZ	T	Calcul différentiel & intégral
	CHOUARD	T	Physiologie végétale
	MALAVARD	T	Aviation (technique aéronautique)
	BRELOT	T	Analyse supérieure
	EICHHORN	T	Botanique
	BENARD	T	Chimie appliquée
	DUGUE	T	Statistique mathématique
	SOULAIRAC	T	Psychophysiologie
	ULRICH	T	Physiologie végétale appliquée
	KIRRMANN	T	Théories chimiques
	CHADEFAUD	T	Botanique
Mlle	LE BRETON	T	Physiologie de la nutrition
MM.	LELONG	T	Application de l'analyse à la géométrie
	DEVILLERS	T	Anatomie camparée
	EHRESMANN	T	Topologie algébrique
	FRANÇON	T	Physique SPCN
	GLANGEAUD	T	Géographie physique, géologie dynamique
	GODEMENT	T	Mathématiques MGP
	PISOT	T	Technique mathématiques de la physique
	ROCH	T	Géologie
	SCHATZMANN	T	Astrophysique
	TERMIER	T	Géologie générale
	ZAMANSKY	T	Mathématiques générales
	LENNUIER	T	Physique M.G.P.
	ROUTHIER	T	Géologie appliquée
Mme	TONNELAT	T	Physique théorique
MM.	DIXMIER	T	Mathématiques M.P.C.
	SOUCHAY	T	Chimie générale
	AIGRAIN	T	Electrotechnique
	BRUSSET	T	Chimie systématique
	LEVY	T	Physique théorique des hautes énergies
Mme	CHAIX	T	Chimie biologique
Mme	HUREL PY	T	Biologie végétale CPEM
MM.	PANNETIER	T	Chimie générale I
	NORMANT	T	Synthèse organique
	YVON	T	Théories physiques
	COTTE	T	Physique électricité
	DUBOIS J.E.	T	Chimie organique physique
	LAMOTTE	T	Zoologie E.N.S.
MM.	OLMER	T	Energétique générale
	GAUTHIER	T	Mécanique appliquée
	BARCHEWITZ	T	Chimie physique
	BROSSEL	T	Physique atomique
	BUSER	T	Physiologie comparée
	CAMUS	T	Physiologie végétale
	CURIEN	T	Minéralogie & cristallographie
	POSSOMPES	T	Zoologie
	PULLMANN	T	Chimie quantique
	TEILLAC	T	Physi. nucléaire & radioactivité
	VILLE	T	Econométrie
	FREYMANN	T	Recherches physiques
	ROLLET	T	Chimie minérale
Mlle	JOSIEN	T	Chimie SPCN
MM.	CHEVALLEY	T	Géométrie alg. & théo. des groupes
	GERMAIN	T	Mécan. Théo. des fluides
	LUCAS G.	T	Géologie
	ALLARD	T	Chimie physique
	BERTHELOT	T	Physique des particules fonda.
	BRICARD	T	Météorologie
Mme	ALBE-FESSARD	T	Psycho-physiologie
MM.	JULIA	T	Etude des molécules nat. com.
	MAGAT	T	Physico-chimie des rayonnements
	MONOD	T	Chimie du métabolisme
	BRUN	T	Mécanique des fluides I
Mme	DUBREIL	T	Mathématiques (Agrégation)
Mme	LELONG	T	Mathématiques II E.N.S.
MM.	BELLAIR	T	Géologie S.P.C.N.
	BOUISSIERES	T	Radiochimie
Mme	COUTURE	T	Thermodynamique & mécan.
MM.	FRANC		Biologie animale CPEM
	SCHNELL	T	Botanique tropicale
	STOLKOWSKI	T	Physiologie générale
	ACHER	T	Chimie biologique
	BAUDOIN	T	Biologie animale CPEM
	BEAUMONT		Biologie animale SPCN
	BLAMONT		Géophysique ionosphère
	BOUREAU	T	Botanique
	CURIE D.		Physique MGP
	DURAND DELGA	T	Géologie
	HELLER	T	Physiologie végétale
	TORTRAT	T	Calcul des probabilités
	CAILLEUX	T	Géologie SPCN
	MAGNAN	T	Physique électricité
	DAUDEL	T	Mécanique ondulatoire
Mme	CHOQUET	T	Mécanique analytique et mécanique céleste
	BRUHAT		
Mlle	VEIL	T	Physiologie générale
MM.	LWOFF	T	Microbiologie
	SIESTRUNCK	T	Mécan. Phys. et expérimentale
	CABANNES	T	Mécanique théorique
	CAIRE	T	Géo. phys. & géo. dynamique
	COMOLET	T	Mécanique des fluides
	DELLOUE	T	Physique de l'exosphère
	HOUILLON	T	Biologie animale
	OLIVIER	T	Anthropologie
	SAMUEL	T	Math. (ENS jeunes filles)
	DE POSSEL	T	Analyse numérique
	CHARLOT	T	Chimie analytique
	CHATELET	T	Chimie CPEM
	MATTLER	T	Physique SPCN
	AUBOUIN	T	Géologie
Mme	BENOIT-GEUTAL	T	Physi. nucléaire & radio-act.
MM.	BOUGIS		Bio. vég. marine Villefranche s/mer
	RIGAUDY	T	Chimie SPCN
	COLLONGUES	T	Chimie appliquée
	DUBERT		Biochimie
	NOZIERES	T	Physique fondamentale
	CADIOT		Chimie organique
	IVANOFF	T	Océanographie physique
	FRANÇOIS		Zoologie
	TALBOT		Génie chimique
Mme	NOUGAREDE		Botanique
MM.	BRUHAT	T	Mathématiques MPC
	FOURNET		Electricité générale
	DEHEUVELS	T	Math. propédeutique
	FURON	T	Géologie SPCN
Mme	GANS	T	Génétique
MM.	GENEVES		Biologie végétale CPEM
	HUPE	T	Pétrographie
	HOLLANDE	T	Biologie générale
	LIONS	T	Analyse numérique
	MAITTE	T	Chimie organique
MM.	NICOLAS		Géologie appliquée
	PANIGEL		Biologie générale
	RAVIER	T	Pétrographie
	MOREL F.	T	Physiologie comparée
	ROSEAU	T	Mécan. théorique des fluides
	ROUBINE	T	Electronique E.S.E.
	SILBER	T	Chimie CPEM
	UEBERSFELD	T	Electronique
	THIRY	T	Mécanique céleste
	ABELES	T	Physique SPCN
	AMAT	T	Thermodynamique
	BALKANSKI		Physique M.P.C.
	LE CORRE	T	Electricité
	NATAF	T	Physique nucléaire & radio-act.
	ECHALIER		Biologie animale CPEM
	BARRAUD	T	Physique CPEM
	DARS		Géo. structurale & appliquée
	CAMEFORT		Botanique (agrégation)
	VICHNIEWSKY	T	Mécan. industrielle
	SIGWALT		Chimie SPCN
	BLAQUIERE		Automatique
	BARUCH		Physique propédeutique
	ARNOUS	T	Physique théorique
	SLONINSKI		Génétique
	MALLIAVIN	T	Math. propédeutique
	GAUDEMAR		Chimie propédeutique
	BROUSSE	T	Mécanique théorique
	ROSCH	T	Astronomie
	GUY	T	Physique expérimentale
	LAZARD	T	Mathématiques MPC
	MOREL P.		Physique MPC
	ARSAC		Programmation
	LEFEBVRE	T	Chimie MPC
	BOK		Physique fondamentale
	CHAPEVILLE		Biochimie
	BENOIT		Physique CPEM
	RIOT		Chimie CPEM
	JAUZEIN		Géologie ENS
	PREVOST G.		Biologie cellulaire
	FAVARD P.		Biologie animale CPEM
Mme	CHARNIAUX-COTTON		Evol. des êtres organisés
Mlle	FICINI		Chimie CPEM
MM.	LEQUEUX		Astronomie
	COHEN TANNOUDJI		Physique atomique
	HERVE	T	Mathématiques
Mme	PECKER-WIMEL	T	Astrophysique
MM.	TAVERNIER		Physique PC
	DURAND M.		Biologie animale SPCN
	PASCAUD		Physiologie
Mme	PETIT		Biologie animale CPEM
MM.	CAGNAC		Electricité
	FALK-VAIRANT		Physique nucléaire
	KRASNER	T	Mathématiques
	BENZECRI	T	Statistiques
	VINH MAU		Physique M.G.P.
	DUQUESNES		Physique CPEM
	SCHUTZENBERGER	T	Programmation
	TREMILLON		Chimie MPC
	FAYARD		Chimie MPC
	BUVET		Chimie CPEM
	AUTHIER		Minér. et cristallographie
	BONNEFILLE		Electrotechnique
Mme	PUISEUX DAO		Biologie végétale
M.	BERGER	T	Géométrie supérieure
Mlle	LIBERMANN	T	Mathématiques
MM.	DEDONDER	T	Biologie cellulaire
	DUFOUR	T	Electronique I.U.T.
	SCHAAL		Chimie CPEM
	BAUCHOT		Anatomie comparée
	LANCE	BV	CPEM
	GIRAUD		Botanique E.N.S.
	HULIN		Physique PC
	VIGIER		Génétique
	GUERN		Biologie végétale
	SLODZIAN		Physique CPEM
	LACOMBE		Logique mathématique
	TAVLITZKI		Biologie cellulaire
	ARVIEU		Physique CPEM
	TAXI		B.A. CPEM
	COLLENOT		B.A. CPEM
	BASSELIER		Chimie propédeutique
	BADOUAL		Electronique I.U.T.

Le Secrétaire Général

R. POULLAIN

TABLE DES MATIERES

Pages

INTRODUCTION 5

TECHNIQUES EXPERIMENTALES 7

1° - Aciers étudiés 7
2° - Préparation des solutions 7
3° - Appareillage 7
4° - Analyse des courbes de polarisation 10

PREMIERE PARTIE : REACTIONS ANODIQUES SUR L'ACIER INOXYDABLE EN MILIEU NITRIQUE 11

A - Etude du film passif 12

1° - Etude du film passif sur l'acier 18/10 12

a - Cinétique de passivation 12
b - Etude du pouvoir protecteur du film 12
c - Etude des modifications locales du film 14
d - Phénomène de transpassivité 17

2° - Etude du film passif sur l'acier au silicium 19

a - Formation et dissolution du film 19
b - Propriétés protectrices 19
c - Influence de la présence du Cr(VI) 21

B - Phénomènes d'adsorption-désorption à l'interface film-solution 25

DEUXIEME PARTIE : REACTIONS CATHODIQUES SUR L'ACIER INOXYDABLE EN MILIEU NITRIQUE 27

A - Réduction du milieu nitrique 27

1° - sur l'acier 18/10 27

2° - sur l'acier au silicium 28

Pages

B - Réduction de divers oxydants 28

1° - sur l'acier au silicium 28

2° - sur l'acier 18/10 31

CONCLUSION 35

BIBLIOGRAPHIE 37

UNIV. LEIDEN BIBL.

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA PASSIVITE D'ACIERS INOXYDABLES EN MILIEU NITRIQUE BOUILLANT

INTRODUCTION

La connaissance du comportement des aciers inoxydables austénitiques en milieu nitrique présente un intérêt tout particulier en énergie nucléaire, car les usines de traitement des combustibles irradiés utilisent l'acide nitrique concentré et bouillant pour la mise en solution des barreaux d'uranium provenant des réacteurs. Les cuves dans lesquelles cette opération est effectuée sont réalisées en acier inoxydable austénitique et posent certains problèmes pratiques de corrosion, en particulier lorsque le milieu nitrique devient trop oxydant ; nous avons ainsi été amenés à examiner d'une manière plus approfondie le mécanisme de la passivation (et de la dépassivation) des aciers inoxydables en milieu nitrique bouillant.

Cette étude a porté sur deux aciers inoxydables austénitiques : un acier du type 18/10 très bas carbone (Z 02 CN 18-11) et un acier de composition voisine enrichi en silicium. Cette dernière nuance, insensible à la corrosion intergranulaire dans le domaine transpassif (figure 1), a été développée récemment [1] [2] pour la construction dans l'industrie nucléaire de pièces soumises à des milieux très oxydants.

Dans une première partie, on montre que le palier de passivité des courbes i = f(E) relevées sur ces aciers est dû à la présence d'un film dont le pouvoir protecteur croît avec le potentiel et sur lequel existent des phénomènes d'adsorption-désorption. On propose ensuite une hypothèse rendant compte du phénomène de transpassivité. Les propriétés particulières du film existant sur l'acier au silicium sont mises en évidence et on montre que, dans certaines conditions, la présence de chrome hexavalent peut diminuer la vitesse de corrosion de cet acier.

Dans la seconde partie, on détermine sur les aciers étudiés les vitesses de quelques réactions cathodiques ayant lieu dans l'acide nitrique bouillant additionné ou non de divers oxydants. On montre dans le cas particulier du cérium que, sur un acier passif, l'adsorption de l'ion est l'étape régissant la cinétique de réduction.

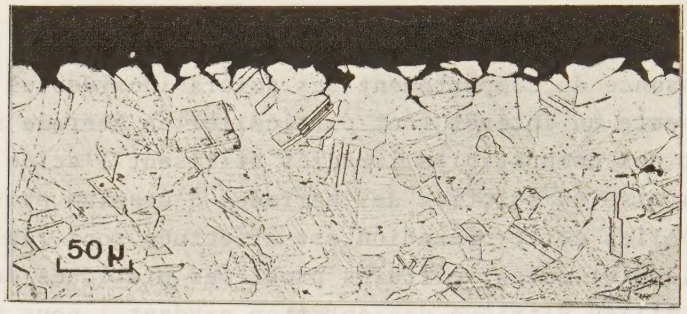
J'exprime ma très respectueuse gratitude à Monsieur le Professeur Georges CHAUDRON, Membre de l'Institut, pour l'intérêt qu'il a manifesté à l'égard de cette étude et les encouragements qu'il m'a prodigués.

Je remercie respectueusement Monsieur le Professeur Jean TALBOT, qui a bien voulu s'intéresser vivement à ce travail.

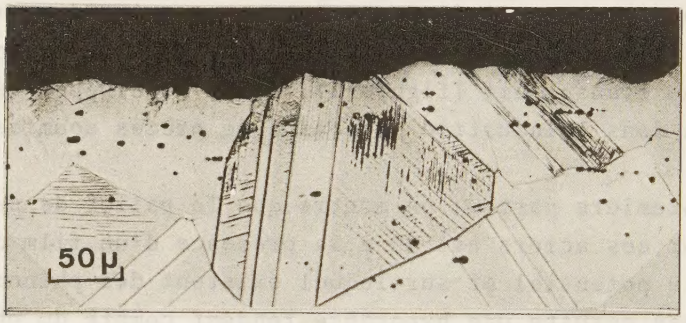
J'exprime ici mes plus vifs remerciements à Monsieur Jean MONTUELLE, Directeur de Recherches au Centre National de la Recherche Scientifique, dont les encouragements m'ont été particulièrement précieux.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur Henri CORIOU, qui a bien voulu me confier les moyens nécessaires à la réalisation de cette étude et dont l'interêt pour les résultats acquis a été pour moi un réel encouragement.

Je suis enfin particulièrement heureux de remercier ici Monsieur Gérard PINARD-LEGRY, qui a bien voulu m'aider de ses précieux conseils, et d'exprimer cordialement à Monsieur Amand BESNARD toute ma reconnaissance pour l'aide technique efficace apportée au cours de cette étude.



a



b

Figure 1 : Coupe micrographique des aciers étudiés après corrosion en milieu nitrique 5 N bouillant additionné de chrome hexavalent :

a) acier 18/10 (concentration de Cr(VI) 1 g/l, durée 2 jours)

b) acier au silicium (concentration de Cr(VI) 10 g/l, durée 6 jours.

On notera l'absence de corrosion intergranulaire dans ce dernier cas.

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

1° - Aciers étudiés

La composition des deux aciers que nous avons utilisés au cours de cette étude figure dans le tableau A. Ces deux alliages sont de structure austénitique, le second ayant été enrichi en nickel afin de compenser l'effet alphagène du silicium.

Tableau A

COMPOSITION DES ACIERS EN %								
	C	Cr	Ni	Mn	Si	P	S	N
Acier 18/10	0,012	17,2	10,3	0,80	0,30	0,014	0,010	0,037
Acier au silicium	0,013	17,8	13,8	0,77	3,8	0,014	0,010	0,034

Les échantillons, découpés dans des tôles à l'état hypertrempé depuis 1100°C, sont décapés dans le bain suivant :

H_2O (déminéralisée) 870 ml
HNO_3 (d = 1,33) 100 ml
HF (d = 1,13) 30 ml

2° - Préparation des solutions

Les solutions d'acide nitrique 5 N sont préparées à partir d'acide R.P. (d = 1,33) ayant subi un barbotage d'azote pendant une heure environ. Il est en effet nécessaire d'éliminer les oxydes gazeux qui, au cours de la dilution, sont susceptibles de se transformer en acide nitreux (Cf. chapitre II).

3° - Appareillage

a - Cellule et annexes

Nous avons mis au point une cellule de mesure qui est représentée schématiquement sur la figure 2.

La solution, maintenue à l'ébullition (107°C) par une plaque chauffante est renouvelée à partir d'un réservoir monté en vase de Mariotte. La pression atmosphérique s'exerçant toujours au même niveau, le débit, limité par un capillaire, reste constant quelle que soit la hauteur du liquide (400 ml/h).

L'électrode étudiée se présente sous la forme d'une plaque entièrement immergée (surface totale 40 cm^2) et prolongée par deux tiges fines qui permettent le raccordement aux appareils de mesure tout en limitant les perturbations dues à la ligne d'eau.

La contre-électrode, constituée par une toile de platine, est située dans un compartiment latéral pour éviter tout contact accidentel avec l'acier (ce qui entrainerait un décapage "transpassif" de ce dernier) ; de plus, cette disposition permet l'évacuation immédiate par le trop-plein des composés prenant naissance sur le platine.

L'électrode de référence au calomel en solution saturée de KCl est séparée de la cellule par un pont électrolytique contenant du nitrate de potassium normal, pour éviter toute diffusion d'ions Cl^- dans l'acide nitrique. L'inclinaison de la tubulure latérale évite l'échauffement et donc l'évaporation du film liquide au niveau du robinet.

Il ne paraît pas possible de déterminer la valeur du potentiel de jonction qui s'établit entre la solution contenue dans le compartiment de l'électrode de référence, à la température ambiante, et l'acide nitrique bouillant à 107°C. On peut remarquer cependant que, la concentration de ce dernier restant constante pour tous les essais, il en est de même du potentiel de jonction.

Nous avons par ailleurs recherché si la chute ohmique due à la résistance de l'électrolyte était susceptible, pour de fortes intensités, d'entraîner une erreur importante sur la mesure du potentiel de l'acier. La cellule étant alimentée par une intensité connue, on mesure à température ambiante la différence de potentiel entre l'électrode de référence et une électrode identique placée au voisinage immédiat de l'échantillon. Par ailleurs, on compare la résistance de la cellule entre deux électrodes de platine, à froid et à l'ébullition. A partir de ces mesures on calcule une valeur de résistance R telle que la chute ohmique entre l'électrode de référence et l'acier soit égale à Ri ; on trouve alors R voisin de 5.10^{-2} ohm. A titre d'exemple, la correction à apporter est seulement de - 5 mV pour une intensité anodique de 100 mA.

b - Appareils et circuits de mesure

Le schéma de principe du montage électrique est indiqué sur la figure 3. Il comprend en particulier un potentiostat TACUSSEL PRT 20-2 Z de très faible dérive. On lui adjoint un dispositif de commande extérieure permettant de changer rapidement la tension imposée à l'échantillon. Le raccordement de l'acier aux circuits de mesure du potentiel est effectué par un conducteur indépendant dans lequel l'intensité est nulle, ce qui élimine toute erreur due à une chute ohmique. (Il faut en effet noter que les tiges de l'éprouvette ont chacune une résistance d'environ 0,2 ohm).

Le potentiel de l'échantillon est contrôlé au moyen d'un millivoltmètre KEITHLEY 153 d'impédance d'entrée supérieure à 2.10^8 ohms.

L'intensité est déterminée en mesurant la chute ohmique dans une résistance étalon (0,10 ou 10 ohms); ce dispositif permet de changer l'échelle de mesure de l'enregistreur sans modifier la résistance du circuit de polarisation.

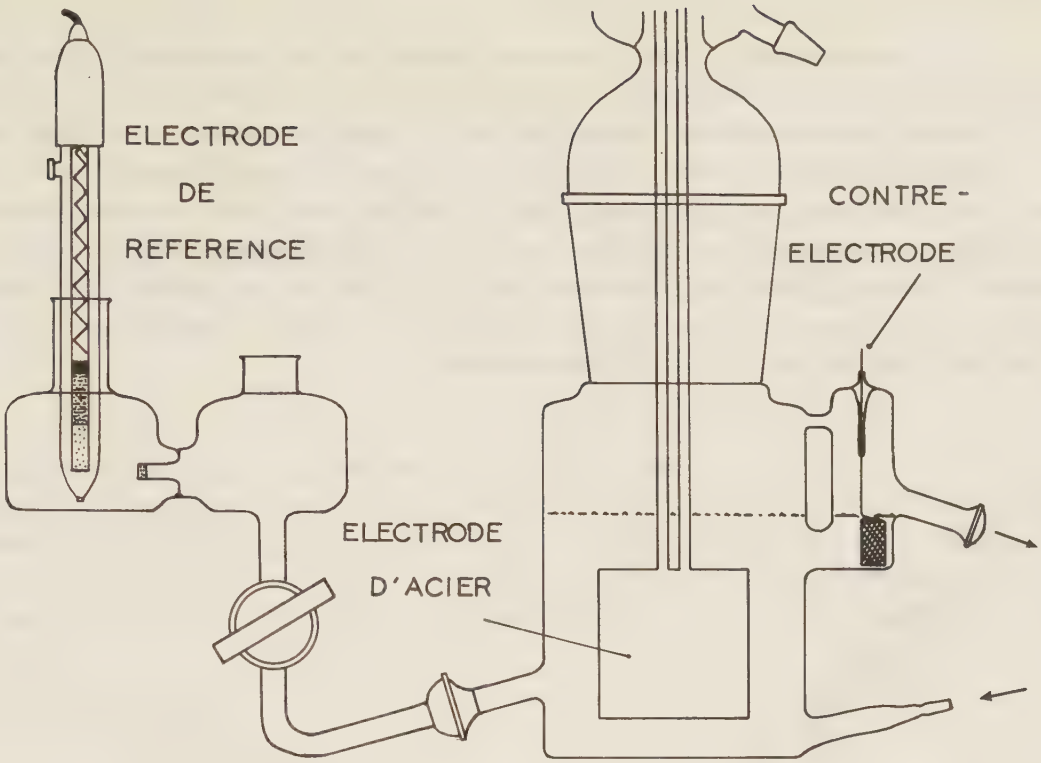


Figure 2 : Cellule pour l'étude électrochimique d'un acier en milieu nitrique bouillant.

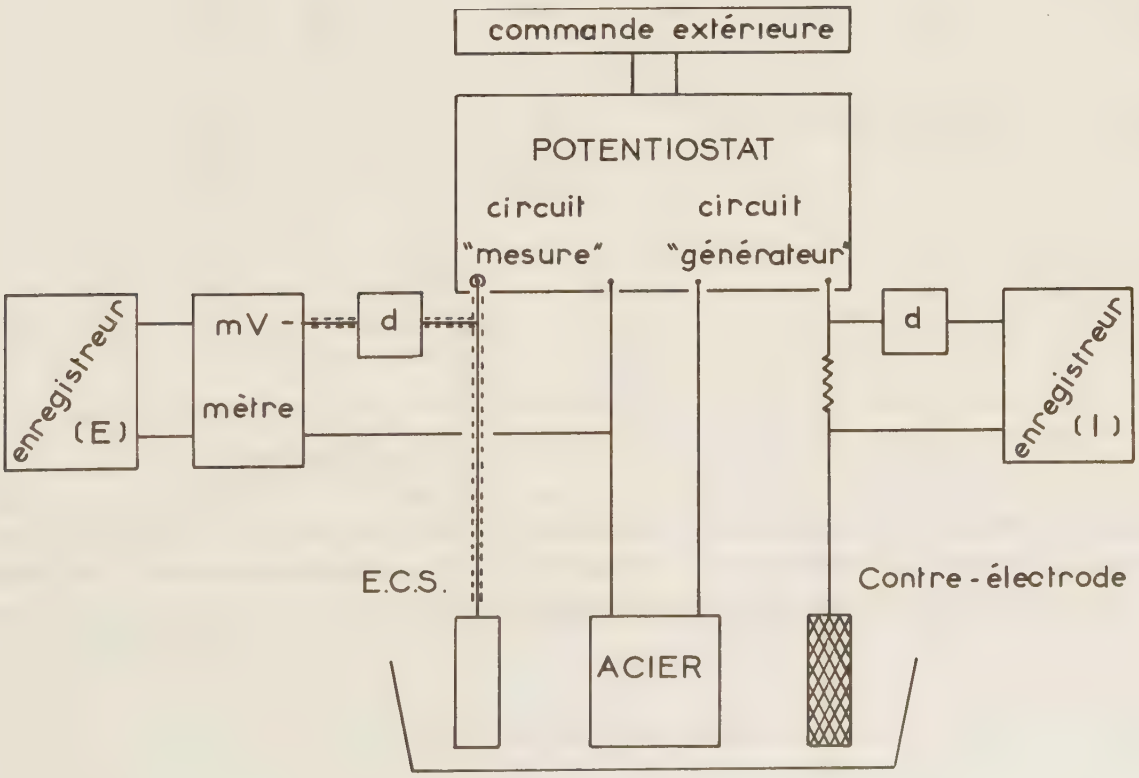


Figure 3 : Schéma du montage électrique utilisé comprenant un potentiostat et les appareils de mesure de l'intensité et du potentiel avec leurs décaleurs d.

4° - Analyse des courbes de polarisation

Le dispositif décrit précédemment permet la détermination point par point des courbes "intensité - potentiel" relatives aux aciers étudiés dans le milieu nitrique. L'intensité mesurée représente en fait, comme le montre le schéma de la figure 4, la somme algébrique des intensités élémentaires correspondant aux diverses réactions se produisant sur l'échantillon. L'analyse des courbes expérimentales consiste donc à extrapoler les parties rectilignes des courbes log i = f(E) que l'on obtient lorsque l'une des réactions est négligeable par rapport à l'autre et à vérifier que la somme des intensités élémentaires ainsi calculées est bien égale à l'intensité globale obtenue expérimentalement.

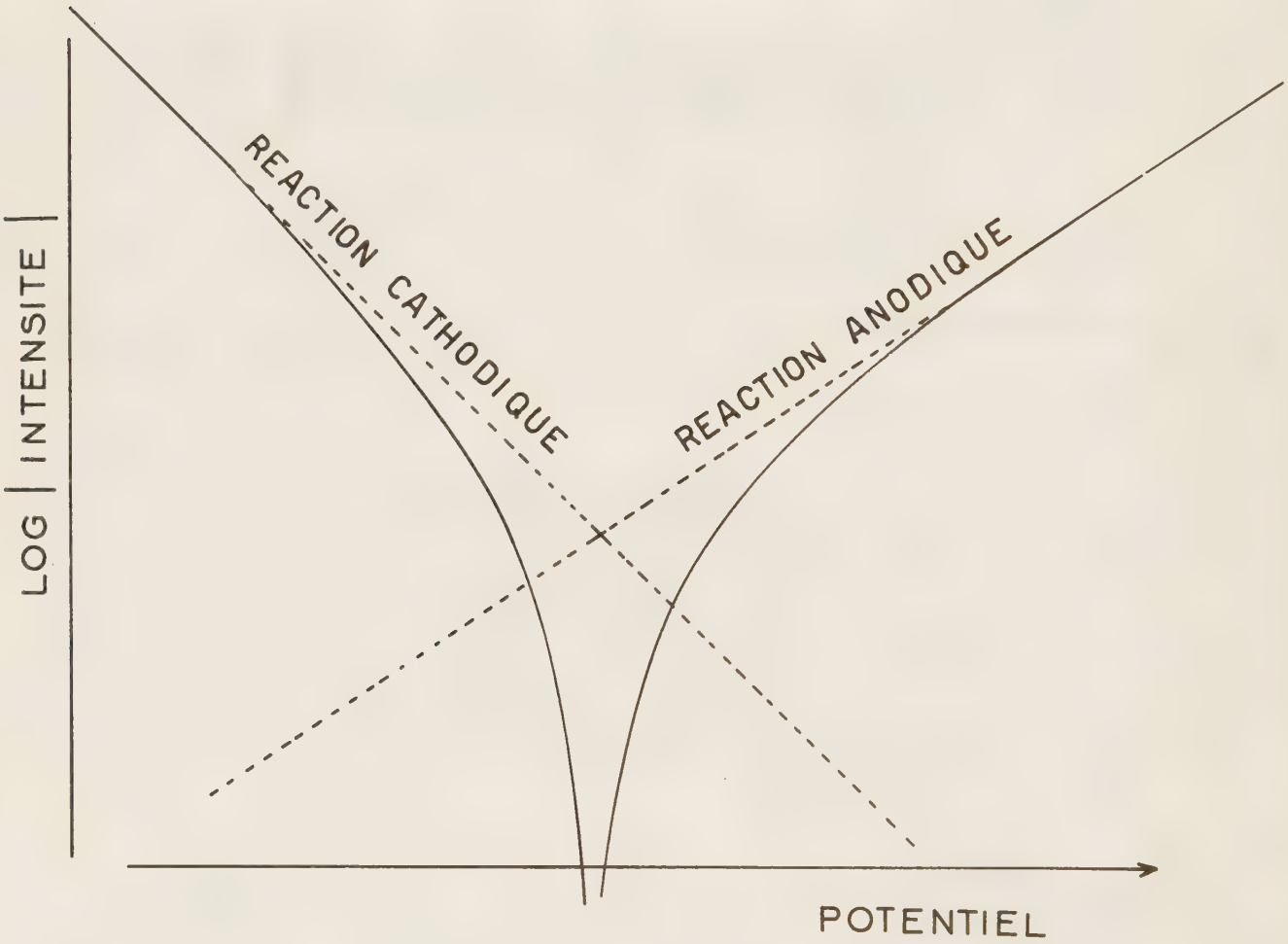


Figure 4 : Analyse des courbes de polarisation. Les courbes en traits pleins représentent la valeur absolue de l'intensité mesurée expérimentalement, les courbes en tirets les valeurs absolues des intensités élémentaires anodique et cathodique.

Première partie

REACTIONS ANODIQUES SUR L'ACIER INOXYDABLE EN MILIEU NITRIQUE

Il est établi que d'une manière générale la vitesse de corrosion d'un métal augmente avec son potentiel et que le phénomène de passivité se définit précisément comme une exception à cette règle. Nous examinerons donc, pour situer le domaine dans lequel est effectuée cette étude, une courbe schématique montrant l'évolution de la vitesse de corrosion d'un acier en fonction de son potentiel (figure 5).

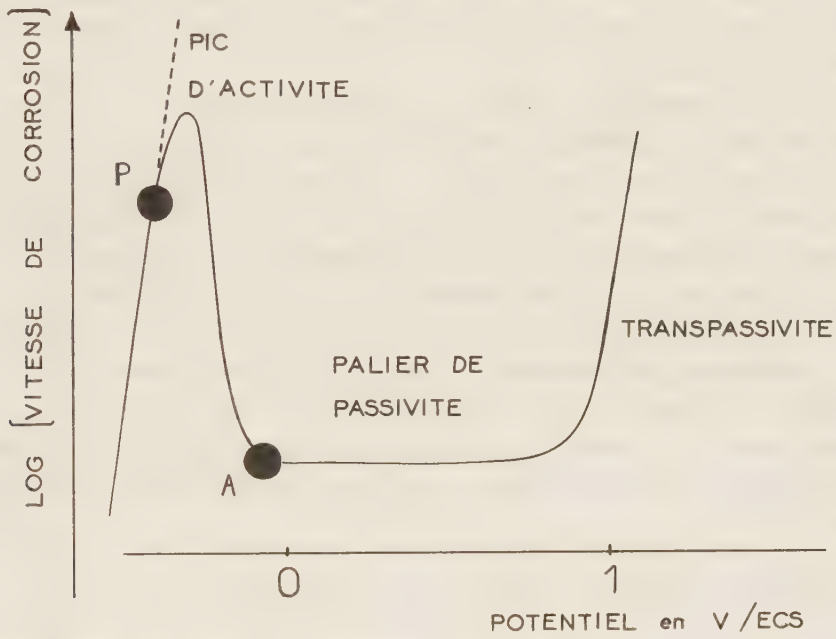


Figure 5 : Représentation schématique de la vitesse de corrosion d'un acier inoxydable en fonction de son potentiel dans l'acide sulfurique.

Une telle courbe peut être obtenue par des mesures d'intensité en milieu sulfurique désaéré ; on retrouve le même comportement des aciers inoxydables dans d'autres milieux et en particulier dans l'acide nitrique bouillant où sont effectués nos essais. Au début de la courbe on observe une droite de Tafel qui se prolongerait au-delà du point P si la dissolution du métal n'était pas entravée, à partir de cette valeur de potentiel, par la présence de couches protectrices. Certains auteurs attribuent uniquement ce phénomène de passivité à la présence d'une couche

adsorbée sur le métal [3], tandis que d'autres considèrent comme primordial l'effet protecteur du film pluriatomique qui le recouvre [4] [5]. Il convient en fait de distinguer différents cas selon la tension d'électrode de l'acier. Jusqu'au point A il s'agit d'une couche monoatomique adsorbée, mais pour des potentiels plus élevés un film plus épais prend naissance [6]. Nos expériences se situent essentiellement dans ce dernier domaine et se prolongent jusque dans la zone transpassive.

A - ETUDE DU FILM PASSIF

1° - Etude du film passif sur l'acier 18/10

a - Cinétique de passivation

L'existence d'un film épais sur ce type d'acier ayant pu être mise en évidence par des méthodes optiques [7] dans un domaine de potentiel comprenant le palier de passivité et le début de la transpassivité, nous nous sommes proposé d'étudier les facteurs modifiant son pouvoir protecteur et plus particulièrement parmi ceux-ci, son potentiel de formation [8].

La technique utilisée consiste à suivre les variations d'intensité sur l'acier passif. Rappelons en effet que pour un potentiel imposé à l'acier, la tendance des ions à quitter le réseau restant constante, tout changement de valeur du courant anodique traduit essentiellement une modification du pouvoir protecteur du film de passivation.

Avant chaque essai, le métal est polarisé pendant un temps très court à un potentiel situé dans le domaine transpassif (par exemple 0,6 s à 1 V/E.C.S.). Ce traitement produit un décapage complet de la surface et permet en particulier d'éliminer les films passifs (parfois colorés) présents sur l'éprouvette, qui ne peuvent pas, en raison du milieu utilisé ici, être réduits cathodiquement.

Sur un acier ainsi activé, on observe à tension d'électrode constante une décroissance de l'intensité en fonction du temps (figure 6) qui traduit une passivation de l'alliage. Ce phénomène relativement lent correspond à la formation d'un film vraisemblablement pluriatomique. En effet, des cinétiques du même ordre ont été observées dans des essais où l'existence d'un tel film a pu être mise en évidence par réduction électrochimique dans la solution [9] ou par observation ellipsométrique [10].

b - Etude du pouvoir protecteur des films

Après avoir formé un film à une tension E_f (pendant une heure, afin d'obtenir une intensité pratiquement constante), on impose à l'acier une nouvelle tension E', inférieure à E_f. A ce nouveau potentiel, après un phénomène transitoire qui sera étudié au paragraphe B, l'intensité prend une valeur plus faible qui reste constante pendant plusieurs heures ; le film n'évolue donc pratiquement pas au cours de l'essai ; il est par suite possible de mesurer en présence d'un même film les intensités qui le traversent à divers potentiels.

L'ensemble des résultats expérimentaux ainsi obtenus est reporté sur le diagramme de la figure 7 qui est relatif à des films formés à des tensions comprises entre + 400 et + 800 mV/E.C.S.. Chacune des droites représente la variation de l'intensité en fonction du potentiel pour un film déterminé.

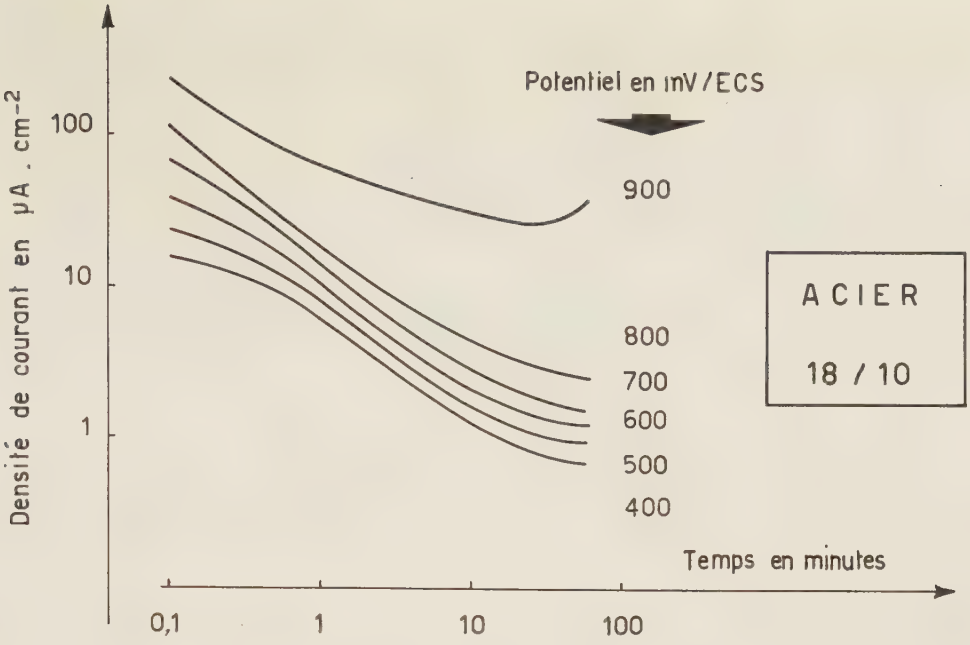


Figure 6 : Variation de l'intensité en fonction du temps à potentiel constant sur un acier 18/10 décapé.

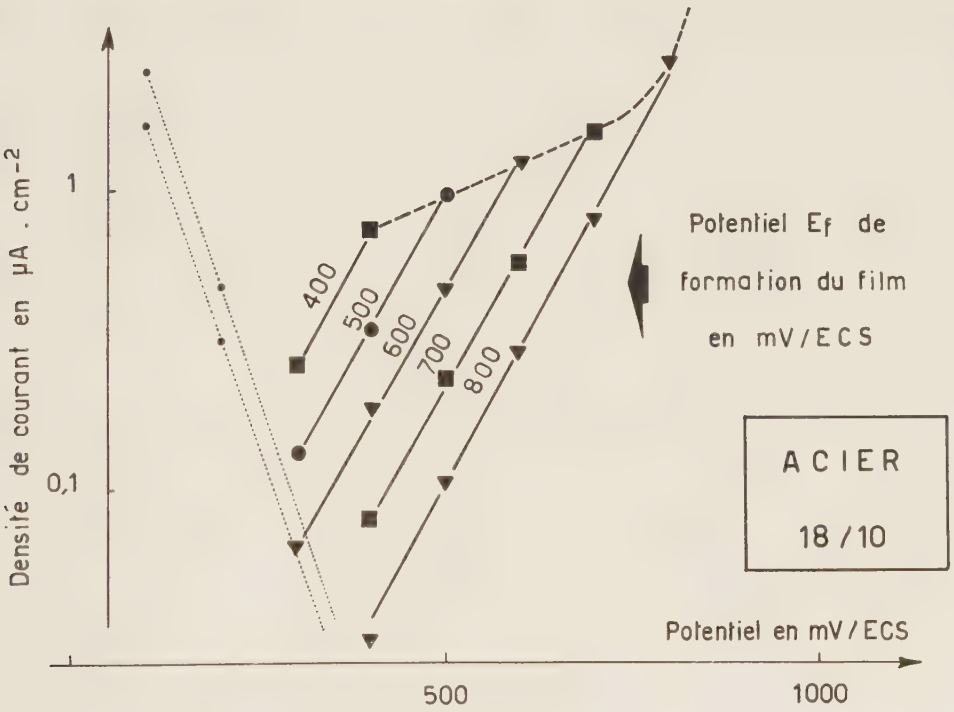


Figure 7 : Courbes "intensité/potentiel" sur un acier 18/10 :

- Traits pleins : courbes anodiques élémentaires en présence de films constants
- Tirets : ligne joignant les points obtenus pour chaque tension après une heure de formation du film
- Pointillés : courbes cathodiques élémentaires en présence des films formés à 400 et 800 mV/E.C.S.

Ce diagramme permet en outre de comparer, pour une même tension d'électrode, les intensités obtenues en présence de films différents ; on remarque que, pour une même durée de formation, les films créés à une tension plus élevée du palier de passivité sont plus protecteurs. Ce résultat n'est pas spécifique du milieu utilisé ici et l'on peut interpréter de la même manière des essais effectués sur le fer et le nickel en milieu sulfurique à température ordinaire [11] [12].

Il n'est pas possible de répéter les essais précédents en imposant une tension E" supérieure à la tension E_f de formation du film ; en effet, dans ces conditions, on ne peut pas déterminer la valeur de l'intensité en présence du film initial car ce dernier évolue trop rapidement.

c - Etude des modifications locales du film [13]

Les expériences suivantes conduisent à admettre l'existence de processus locaux de destruction et de réparation du film. Le mode opératoire utilisé comprend trois étapes :

- formation d'un film à tension constante E_f pendant une durée suffisante pour que la variation de l'intensité devienne négligeable.
- polarisation intermédiaire à une tension E'.
- retour à la tension initiale E_f.

Dans cette dernière phase, l'intensité prend une valeur initiale plus élevée que celle obtenue, pour le même potentiel, avant la polarisation intermédiaire, puis décroît lentement en fonction du temps. Cette cinétique exclut donc les hypothèses faisant intervenir les phénomènes capacitifs ou les processus d'adsorption.

Nous examinerons en premier lieu le cas d'une brève polarisation intermédiaire (quelques dixièmes de seconde), à une tension E' plus anodique. Dans ces conditions, l'intensité après retour au potentiel initial est d'autant plus forte que le potentiel intermédiaire est plus élevé ; or, quand ce dernier atteint + 1 V/E.C.S., le film est complètement détruit. On peut donc supposer qu'une destruction partielle intervient déjà pour des valeurs inférieures à 1 V/E.C.S. et lui attribuer le surcroît d'intensité observé.

L'hypothèse d'une destruction uniforme est à éliminer car les courbes $i = f(t)$ après polarisation intermédiaire sont différentes de celles relevées pendant la formation initiale du film (figure 8). On doit donc considérer la possibilité d'une destruction localisée de ce dernier, qui peut d'ailleurs se justifier par la présence d'hétérogénéités à la surface du métal.

Si pour un potentiel imposé E_f, on désigne par i_d l'intensité au temps t après décapage à + 1 V/E.C.S. et par i l'intensité au temps t après polarisation intermédiaire, on remarque que i provient dans l'hypothèse proposée de deux zones distinctes (figure 9) : l'une, représentant une fraction σ de la surface totale, et qui, décapée pendant la polarisation intermédiaire, est maintenant traversée par une intensité σi_d ; l'autre, constituée par le reste de l'échantillon demeuré passif, où l'intensité a pour valeur $(1 - \sigma)\ i_p$, le terme i_p désignant l'intensité au "palier" avant la polarisation intermédiaire. Par suite on peut écrire :

$$i = \sigma\ i_d + (1 - \sigma)\ i_p$$

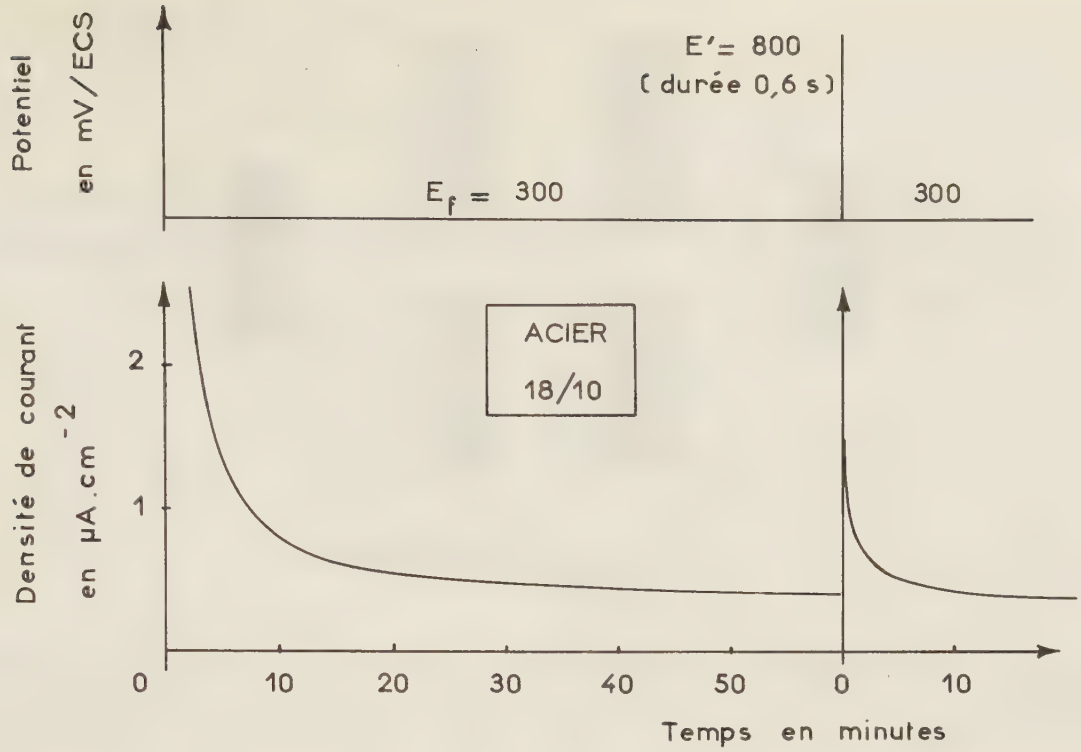


Figure 8 : Evolution de l'intensité au cours du temps après une brève polarisation à un potentiel E' supérieur au potentiel de formation E_f du film.

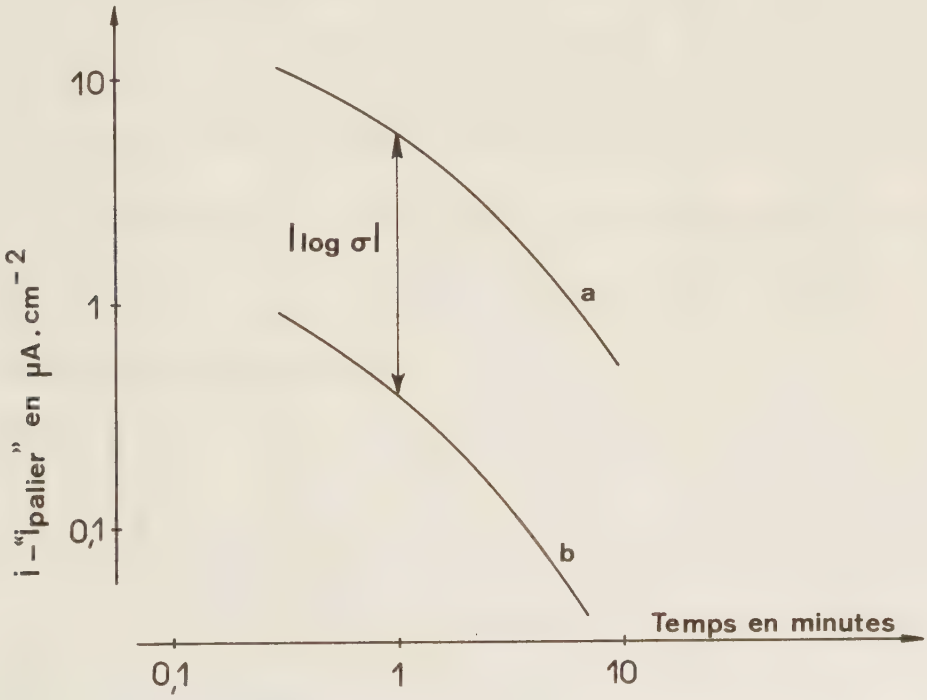


Figure 9 : Détermination de σ par comparaison des courbes i = f(t) à 400 mV/E.C.S.

a) après décapage

b) après une polarisation intermédiaire de 0,6 s à 800 mV/E.C.S.

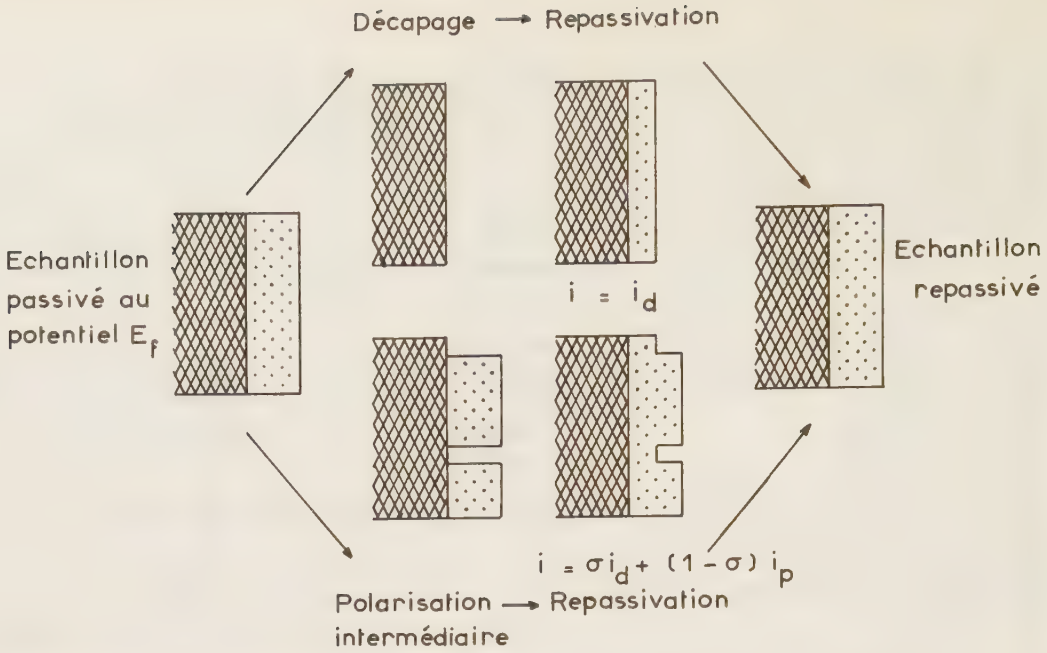


Figure 10 : Effet d'une brève polarisation à un potentiel E' supérieur au potentiel de formation E_f du film. Après le décapage, le film se reforme sur toute la surface; après la polarisation intermédiaire, il se reforme sur une fraction σ de celle-ci.

FRACTION σ DE LA SURFACE "DECAPEE" PAR UNE BREVE POLARISATION A POTENTIEL E' > E_f				
ΔV	Potentiel E_f de formation du film	Potentiel E' intermédiaire	Potentiel d'étude	σ
100	700	800	700	$\sim 10^{-3}$
200	300	500	300	$(0,8 \pm 0,2)\ 10^{-2}$
"	400	600	400	$(1,0 \pm 0,5)\ 10^{-2}$
"	600	800	600	$(1,0 \pm 0,1)\ 10^{-2}$
300	300	600	300	$(3 \pm 1)\ 10^{-2}$
"	400	700	400	$(3 \pm 1)\ 10^{-2}$
"	500	800	500	$(3 \pm 1)\ 10^{-2}$
"	"	"	400	$(3 \pm 1)\ 10^{-2}$
400	300	700	300	$(6 \pm 2)\ 10^{-2}$
"	400	800	400	$(7 \pm 1)\ 10^{-2}$
500	300	800	300	$(13 \pm 1)\ 10^{-2}$

Tableau B

On tire de cette équation une valeur de σ :

$$\sigma = \frac{i - i_p}{i_d - i_p}$$

Si l'hypothèse est exacte, σ doit être indépendant du temps. La figure 8 montre qu'il en est bien ainsi dans tout le domaine où l'expression $i_d - i_p$ est mesurable : en effet, les courbes a et b représentent respectivement $\log(i - i_p)$ et $\log(i_d - i_p)$ et la valeur absolue de $\log \sigma$ correspond à leur différence d'ordonnées ; celle-ci étant constante, il en est donc de même de σ.

Pour une tension intermédiaire E' n'excédant pas 800 mV/E.C.S., le tableau B montre que la valeur de σ n'est fonction que de l'écart ΔV entre la tension de formation E_f et la tension intermédiaire E'. Il convient de souligner que cette relation n'est pas valable si E' est situé dans le domaine transpassif. En effet, la fraction σ est alors plus élevée et le décapage devient presque complet dès 950 mV/E.C.S..

Dans une seconde série d'expériences, la polarisation intermédiaire est effectuée à un potentiel moins élevé que celui auquel la couche passive a été formée. Ici encore, après retour à la tension initiale, on enregistre un surcroît d'intensité (figure 11) qui augmente avec la durée de la polarisation intermédiaire et avec l'écart entre les potentiels successivement imposés.

On peut interpréter ce phénomène en supposant qu'à chaque instant des brêches se produisent dans le film protecteur et que l'acier s'y repassive aussitôt ; celles qui se forment pendant la polarisation à potentiel moins élevé sont donc remplacées par un film moins protecteur [8].Lorsque le potentiel initial est imposé de nouveau, ces zones, dont le nombre croît avec la durée de la polarisation intermédiaire, sont traversées par une intensité importante. La vérification expérimentale de cette hypothèse s'effectue comme précédemment, le symbole i_d se rapportant alors non plus à une électrode décapée, mais à une surface passivée à la tension intermédiaire (figure 12).

En résumé, l'ensemble des résultats ci-dessus conduit à admettre que le film passif se détruit et se renouvelle localement de façon ininterrompue et qu'une forte densité de courant peut le détruire plus ou moins complètement.

d - Phénomène de transpassivité

On admet généralement que pour un potentiel suffisamment élevé la passivité disparaît, les ions métalliques du film passant à une valence supérieure et donnant un oxyde soluble [14] [15] [16]. Il est cependant difficile d'expliquer ainsi la transpassivité du nickel. De plus, l'évolution de la couche $i = f(t)$ à 900 mV/E.C.S. sur une électrode décapée prouve qu'un film se forme encore à cette tension dans nos conditions expérimentales (figure 6); des mesures ellipsométriques [7] indiquent même un épaississement du film au début du domaine transpassif ; par conséquent l'apparition du phénomène de transpassivité n'est pas due à la simple disparition du film passif.

En fait, la pente des courbes "intensité-tension" dans le domaine transpassif n'est pas exceptionnelle ; on peut en effet la comparer à celle des courbes obtenues en présence d'un film constant dans le domaine du palier de passivité (figure 7).

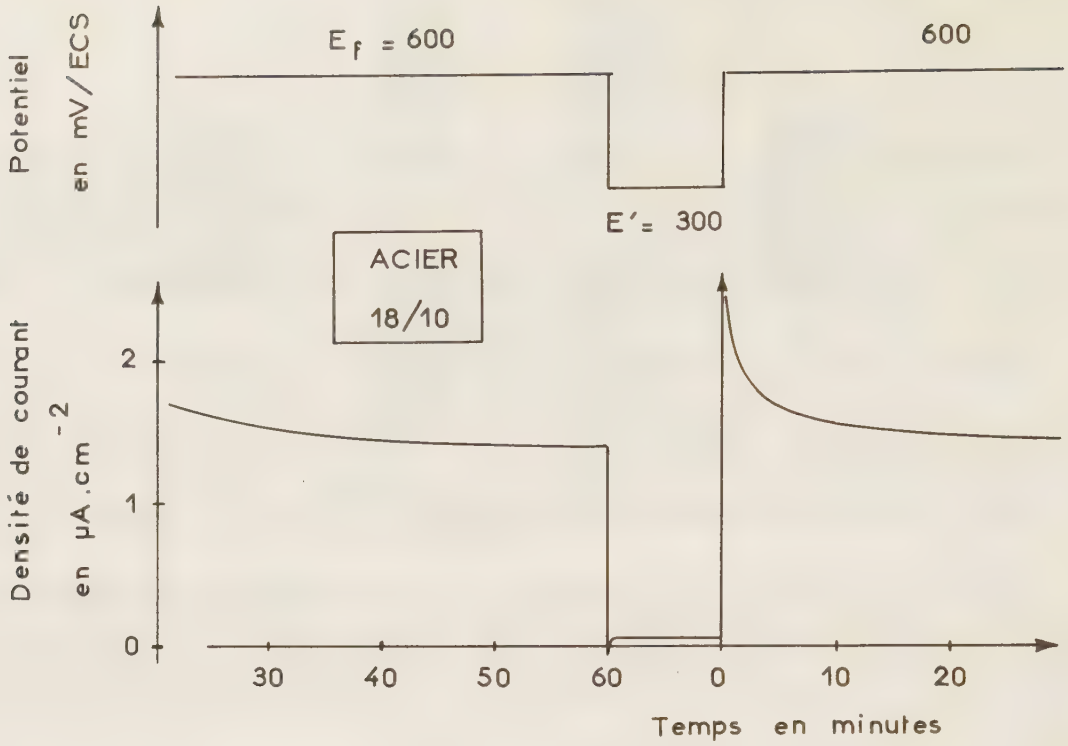


Figure 11 : Evolution de l'intensité au cours du temps après une polarisation de quelques minutes à un potentiel E' inférieur à E_f.

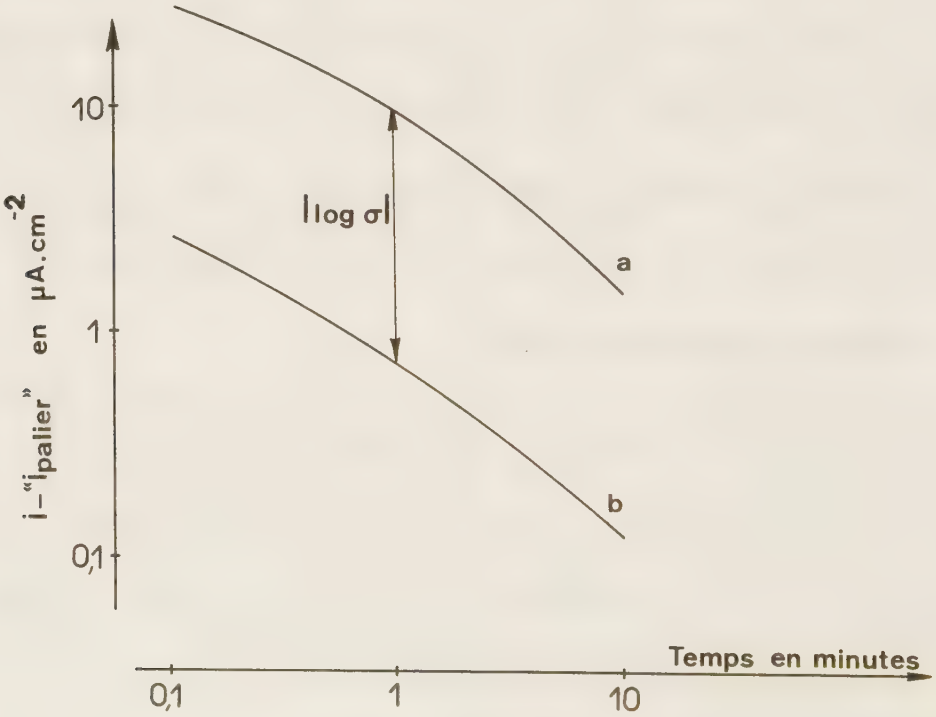


Figure 12 : Détermination de σ par comparaison des courbes i = f(t) à 600 mV/E.C.S.

a) après une passivation de 10 minutes à 300 mV/E.C.S.

b) après une polarisation intermédiaire de 10 minutes à 300 mV/E.C.S.

Il semble donc que l'apparition de la transpassivité soit plutôt due à un accroissement plus faible du pouvoir protecteur du film lorsque le potentiel de l'acier augmente. Ensuite, pour des densités de courant plus élevées, les phénomènes locaux de destruction du film déjà décrits s'amplifient et provoquent son élimination.

En définitive, on peut admettre que ce n'est pas la disparition du film qui conduit à la dissolution plus rapide de l'acier dans le domaine transpassif, mais qu'elle en est une conséquence.

2° - Etude du film passif sur l'acier au silicium

a - Formation et dissolution du film

Une première originalité de l'acier au silicium apparaît sur la courbe de la figure 13 où, pour une tension imposée, l'intensité devient constante après quelques minutes sur un échantillon préalablement décapé suivant la technique utilisée pour l'acier 18/10 (décapage électrochimique). Le même palier d'intensité peut d'ailleurs être obtenu quel que soit l'état initial de passivation du métal ; nous avons donc essayé de déterminer si le processus suivi était une transformation du film ou une élimination de celui-ci suivie d'une repassivation.

Les expériences les plus significatives consistent à passiver l'échantillon en le polarisant à une tension constante E_f (tension de formation) jusqu'à obtention d'une intensité constante correspondant au palier, puis à lui imposer une tension inférieure à E_f. Dans ces conditions l'acier 18/10 présente comme nous l'avons vu une intensité pratiquement constante. Elle croît au contraire pour l'acier au silicium et la figure 14 montre, pour un potentiel imposé de + 300 mV/E.C.S., l'évolution de l'intensité en présence de films passifs formés à diverses tensions E_f plus élevées. La comparaison des pentes $\frac{di}{dt}$ pendant les premières minutes montre que les films les plus protecteurs, c'est-à-dire ceux qui sont traversés par la plus faible intensité initiale, perdent plus rapidement leur efficacité. On remarque ensuite que l'intensité passe par un maximum avant de décroître jusqu'à sa valeur d'équilibre.

Ce dernier phénomène ne paraît pas expliquable par une transformation interne du film. Par contre, si l'on admet que les films formés sur l'acier au silicium sont solubles dans le milieu étudié, le remplacement du film initial par celui (moins protecteur) qui correspond à la tension choisie s'explique par un processus simple : au début, le nouveau film est pratiquement inexistant et l'augmentation d'intensité est due à la dissolution de l'ancien ; quand elle atteint pour la première fois la valeur du palier, le remplacement n'est pas encore effectué et l'intensité croît encore ; l'édification du nouveau film se poursuit cependant et on observe une diminution de l'intensité jusqu'au palier. L'existence de ce dernier correspond, dans le schéma proposé, à un équilibre entre les vitesses de formation et de dissolution du film.

b - Propriétés protectrices

Les courbes $i = f(E)$ en présence d'un film constant ne sont pas directement accessibles comme dans le cas de l'acier 18/10 puisqu'ici le film s'élimine rapidement. Cependant, les courbes de la figure 14 présentant une partie linéaire

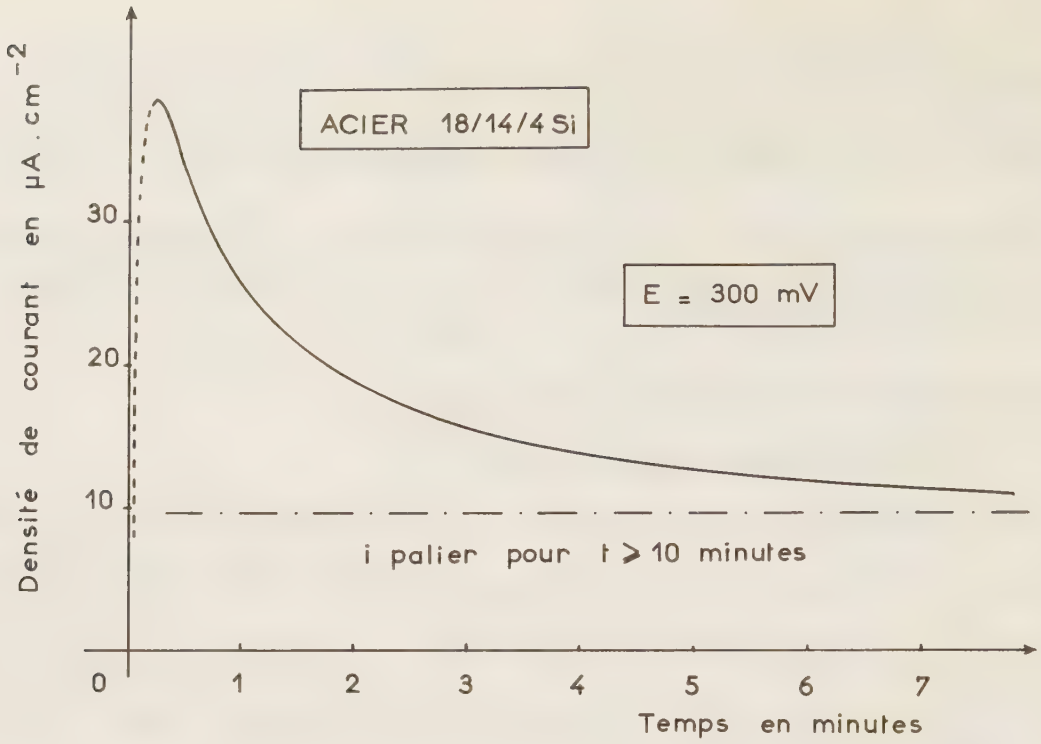


Figure 13 : Variation de l'intensité en fonction du temps à potentiel constant sur l'acier au silicium décapé

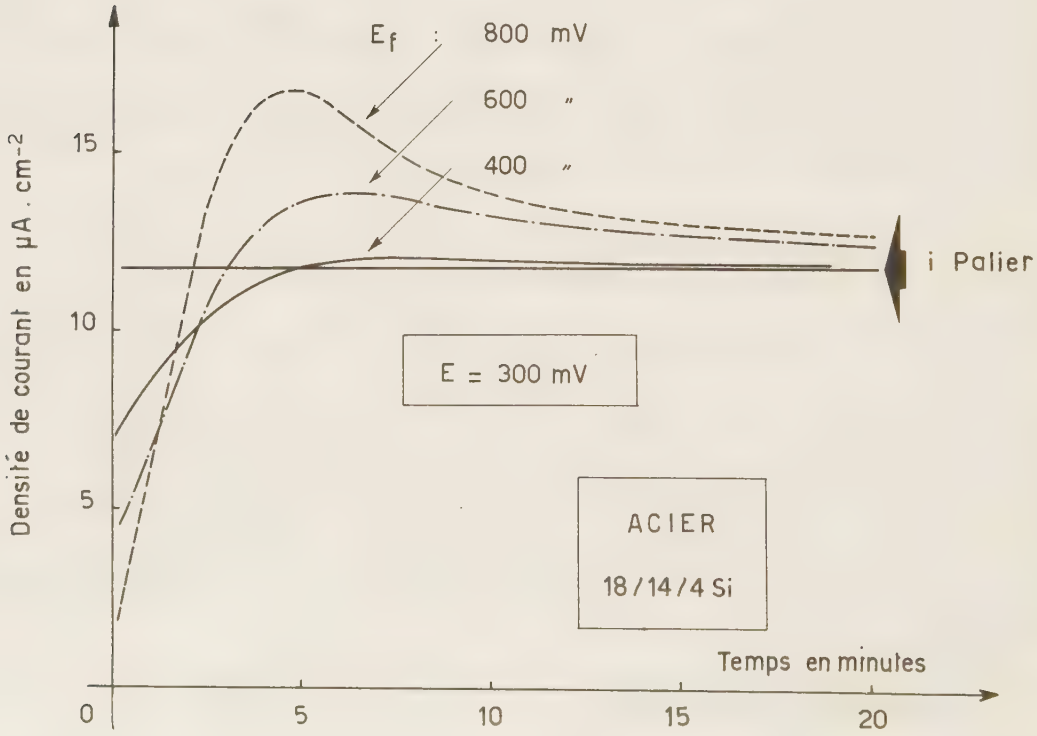


Figure 14 : Evolution de l'intensité au cours du temps sur l'acier au silicium recouvert initialement de divers films formés à des potentiels supérieurs au potentiel d'essai.

au voisinage de l'origine, on peut déterminer, par extrapolation, une intensité i_o avant toute modification du film initialement présent. Ces valeurs de i_o, obtenues pour des films formés à différents potentiels, sont rassemblées sur la figure 15. Comme dans le cas de l'acier 18/10 (figure 7), on observe sur ce diagramme que les films formés dans le palier de passivité sont d'autant plus protecteurs que leur potentiel de formation est plus élevé.

La comparaison des figures 7 et 15 montre de plus que pour une même tension d'électrode l'acier au silicium s'attaque plus rapidement que l'acier 18/10.

Après polarisation à 900; 920 ou 940 mV/E.C.S. (début du domaine transpassif), on peut, comme dans les expériences précédentes, imposer à l'échantillon un potentiel plus faible. La figure 16 montre par exemple qu'à 600 mV/E.C.S. l'intensité initiale est plus faible dans ces conditions qu'en présence d'un film formé à ce potentiel. Ce résultat prouve que même au début du domaine transpassif il existe encore un film protecteur sur l'acier étudié.

En résumé, le film passif de l'acier au silicium, contrairement à celui de l'acier 18/10, est fortement soluble dans le milieu nitrique bouillant ; à chaque potentiel correspond donc un film continuellement renouvelé. Après tout changement de tension d'électrode, on substitue ainsi rapidement à l'ancien film celui qui correspond à la nouvelle tension : aussi observe-t-on sur l'acier au silicium une vitesse de corrosion qui, pour chaque valeur de tension d'électrode, est pratiquement indépendante des couches passives pouvant exister au début des essais.

De même que pour l'acier 18/10, une augmentation de tension d'électrode n'accroît pas seulement la tendance des ions à quitter le réseau métallique, mais entraîne aussi la formation d'un film plus protecteur ; il en résulte une élévation relativement faible de l'intensité avec la tension dans le domaine du palier de passivité. On note enfin l'existence d'un film protecteur au début du domaine transpassif.

c - Influence de la présence de Cr(VI) dans l'acide nitrique

Par son pouvoir oxydant important, le chrome hexavalent est susceptible de modifier les conditions de corrosion d'un métal, mais est également capable de jouer un rôle spécifique dans le cas de l'acier au silicium [17].

Dans un milieu où un acier présente une tension d'électrode à l'équilibre correspondant au "pic d'activité" (par exemple dans H_2SO_4 aéré), l'addition d'un oxydant peut, en élevant cette tension jusqu'au "palier de passivité", diminuer la vitesse de corrosion de l'alliage. Cependant, dans l'acide nitrique 5 N bouillant, la tension d'équilibre de l'acier au silicium est déjà située dans ce "palier". De plus, la pente de la courbe "intensité-tension" dans ce domaine n'étant pas négligeable en raison de la température, l'addition d'un oxydant, en élevant la tension d'électrode, se traduit donc par une augmentation de la vitesse de corrosion comme le montre la figure 17 ; notons que les ions étudiés ici interviennent seulement par leurs propriétés oxydantes puisque des valeurs identiques de la vitesse de corrosion sont obtenues en imposant le même potentiel au moyen d'un potentiostat.

L'addition d'un oxydant tel que le chrome VI dans l'acide nitrique devrait donc aussi augmenter la vitesse de dissolution de l'acier. On constate cependant sur la figure 18 que l'addition de chrome hexavalent dans l'acide nitrique 5 N bouillant peut dans certaines conditions diminuer la vitesse de corrosion de l'acier au silicium; celle-ci est minimale pour une concentration d'environ 3.10^{-2} g de Cr(VI)/l.

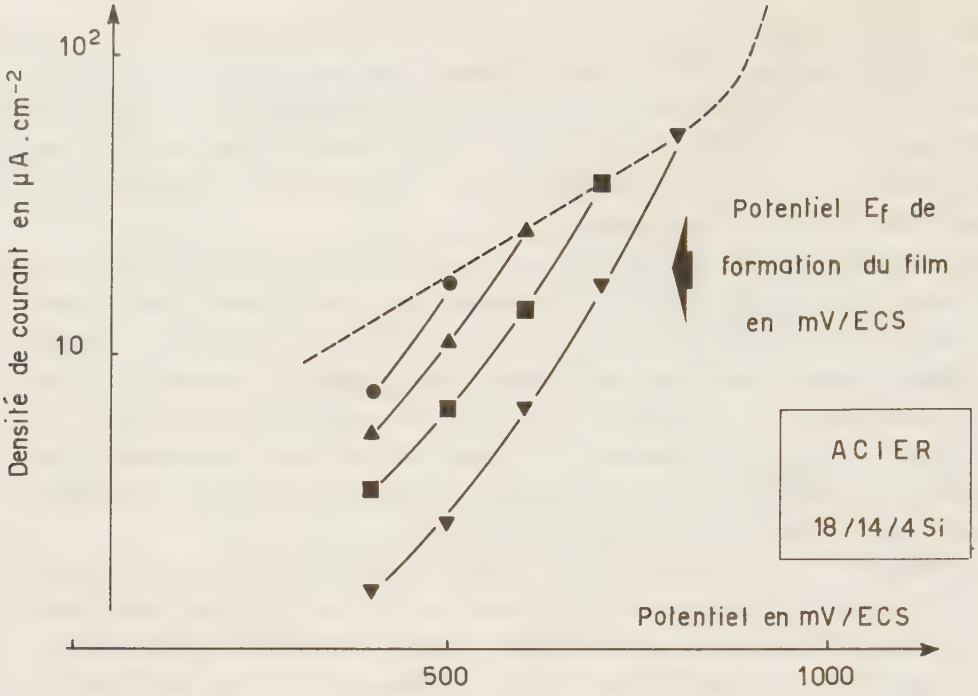


Figure 15 : Courbes "intensité-potentiel" sur l'acier au silicium
- Traits pleins : courbes anodiques élémentaires en présence de films constants (valeurs obtenues par extrapolation des courbes de la figure 14).
- Tirets : ligne joignant les points obtenus pour chaque tension quand l'intensité atteint sa valeur d'équilibre.

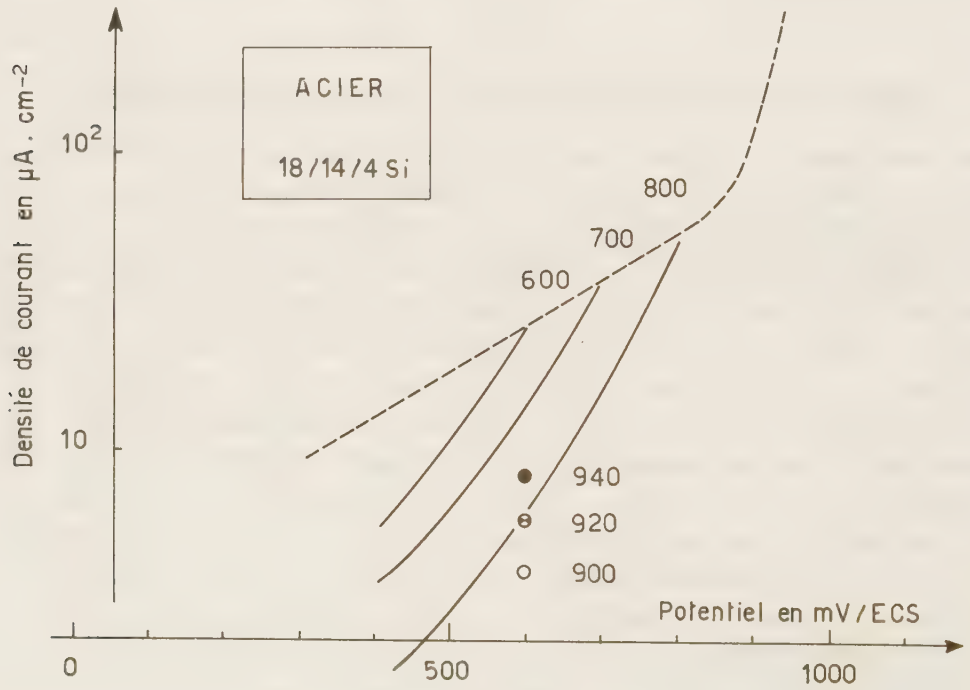


Figure 16 : Points expérimentaux représentant l'intensité sur l'acier au silicium polarisé à 600 mV/E.C.S. en présence de films formés respectivement à 900, 920 et 940 mV/E.C.S. Les courbes rappellent les valeurs précédemment obtenues (figure 15) en présence de films formés à 600, 700 et 800 mV/E.C.S.

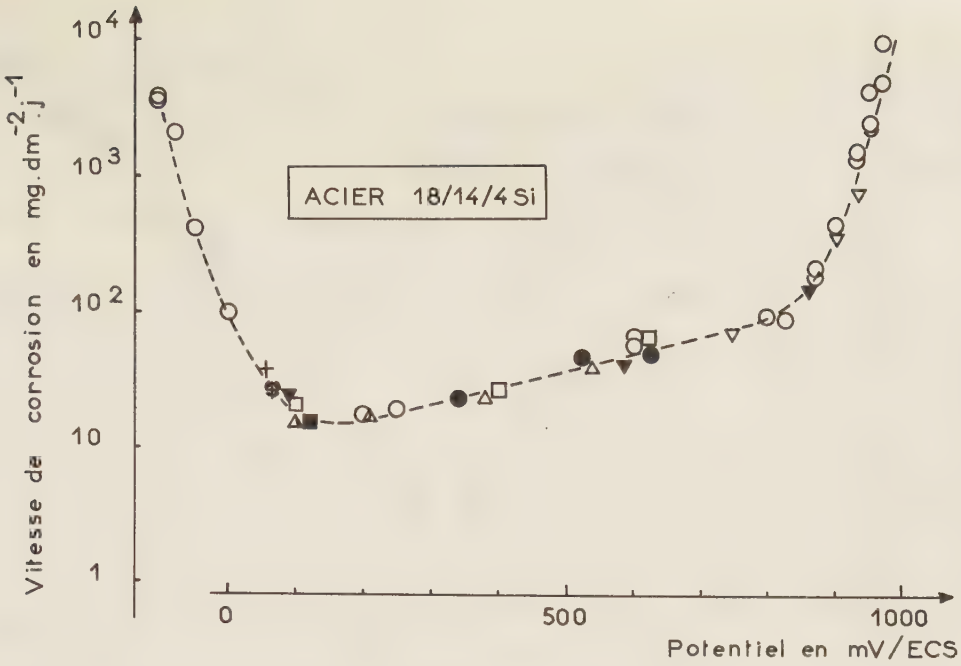


Figure 17 : Diagramme représentant la vitesse de corrosion de l'acier au silicium en fonction du potentiel dans l'acide nitrique bouillant :

1° - O Potentiel imposé au moyen d'un potentiostat

2° - Potentiel d'équilibre en présence de divers oxydants (concentrations rapportées au métal) :

+ Témoin sans addition

▼ Ce(IV) (nitrate) 10^{-2}, 10^{-1} et 1 g/l

▽ Ce(IV) (sulfate) 10^{-1}, 5.10^{-1} et 1 g/l

Δ Fe(III) 10^{-2}, 10^{-1}, 1 et 10 g/l

□ V(V) 10^{-2}, 10^{-1}, et 1 g/l

● Mn(VII) 10^{-3}, 5.10^{-3}, 10^{-2} et 2.10^{-2} g/l.

La figure 19 permet de comparer les pertes de poids mesurées pour diverses tensions d'électrode en présence ou non de chrome VI. La courbe en tirets rappelle les résultats de la figure 17; les valeurs expérimentales obtenues en présence de chrome VI sont représentées soit par des carrés pour les mesures effectuées au potentiel d'équilibre, soit par des cercles lorsque la tension est imposée au moyen d'un potentiostat. On constate que pour une même tension d'électrode la présence de chrome hexavalent diminue toujours la vitesse de la corrosion.

Il est alors possible d'expliquer le minimum de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration du chrome(VI) (figure 18) par le rôle à la fois oxydant et passivant de ce dernier.

Un tel effet protecteur peut être dû soit à un processus d'adsorption des ions chromates, soit plus vraisemblablement à une participation du chrome de la solution à l'édification du film passif. En effet, dans nos conditions expérimentales l'efficacité du chrome hexavalent n'apparaît que pour une concentration supérieure à 1 mg de Cr(VI) par litre, tandis qu'il suffirait de 0,1 mg/l, selon Hackerman [18] pour réaliser une adsorption complète, qui conduirait donc à un effet protecteur maximal. D'autre part, comme l'indique la figure 19, la diminution de vitesse de

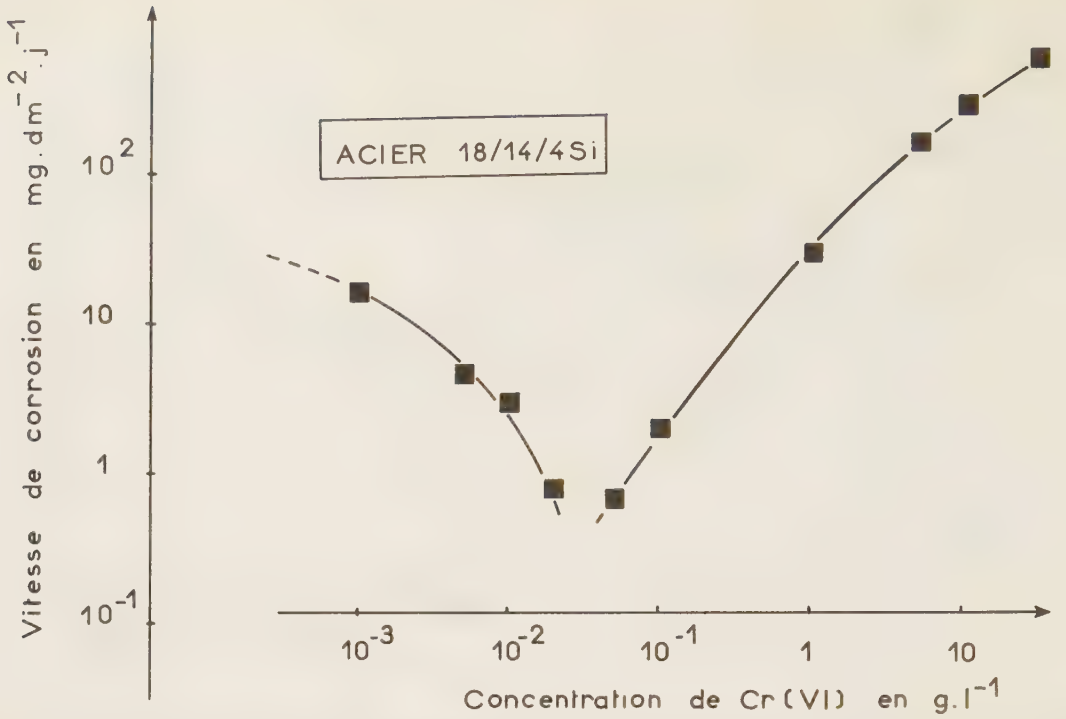


Figure 18 : Influence de l'addition de chrome hexavalent sur la vitesse de corrosion de l'acier au silicium en milieu nitrique 5 N bouillant.

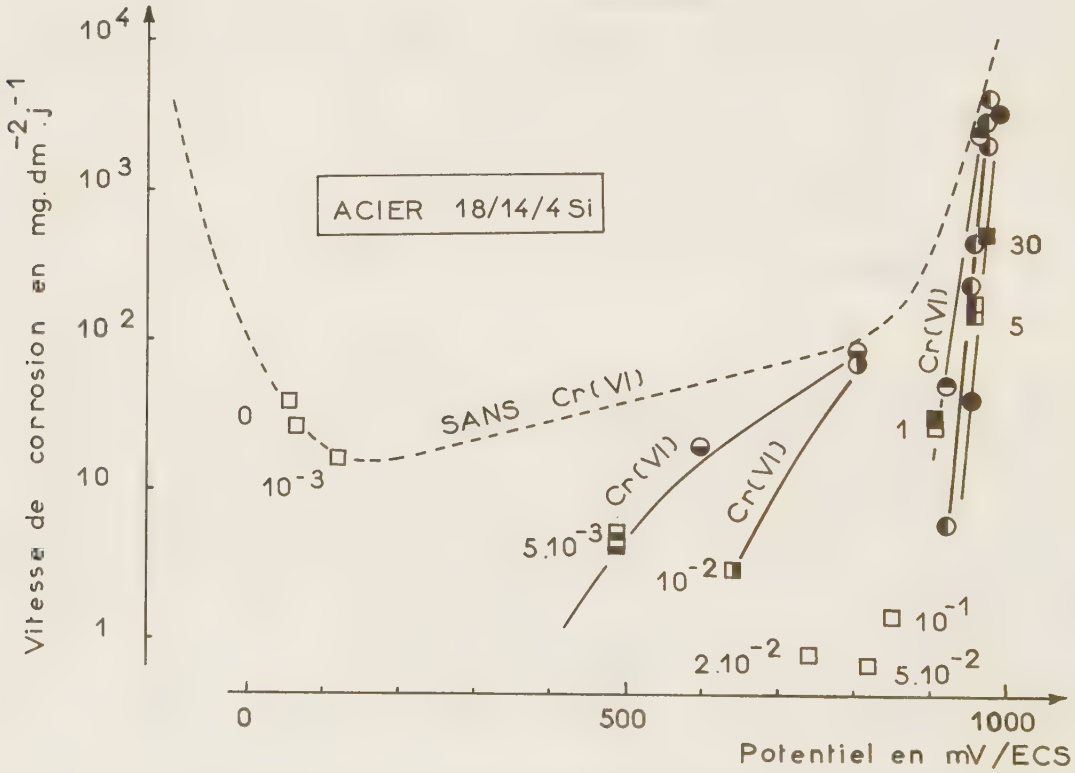


Figure 19 : Diagramme représentant la vitesse de corrosion de l'acier au silicium en fonction du potentiel dans l'acide nitrique 5 N bouillant additionné de chrome hexavalent :

- ■ à l'équilibre
- ● en présence d'une polarisation extérieure

La courbe-témoin sans chrome (Cf. figure 17) est représentée en tirets.

corrosion due à la présence de chrome dans le film passif peut être mise en évidence même pour des potentiels situés dans le domaine transpassif.

B - PHENOMENES D'ADSORPTION - DESORPTION A L'INTERFACE FILM - SOLUTION

Nous avons indiqué précédemment que tout changement de potentiel s'accompagne d'un phénomène transitoire qui se traduit pendant quelques secondes par une intensité supplémentaire. Celle-ci est négative après une diminution de tension et positive dans le cas contraire

La figure 20 se rapporte à un acier 18/10 sur lequel un film a d'abord été formé à 700 mV/E.C.S. pendant une heure. On lui impose ensuite alternativement des valeurs de potentiel E_1 et E_2 respectivement égales à 600 et 400 mV/E.C.S.. Après diminution du potentiel, l'intensité "supplémentaire" est représentée par la branche AC ; elle est du même ordre de grandeur, mais de signe contraire, après retour au potentiel initial (branche A' C').

Ces résultats peuvent être généralisés dans un domaine de potentiels compris entre 200 et 800 mV/E.C.S. ; l'intensité supplémentaire augmente alors avec l'écart ΔE entre les potentiels E_1 et E_2 successivement imposés.

En déterminant la quantité d'électricité mise en jeu (aires hachurées de la figure 20), on peut alors rechercher si ce courant supplémentaire est lié à la capacité du film passif.

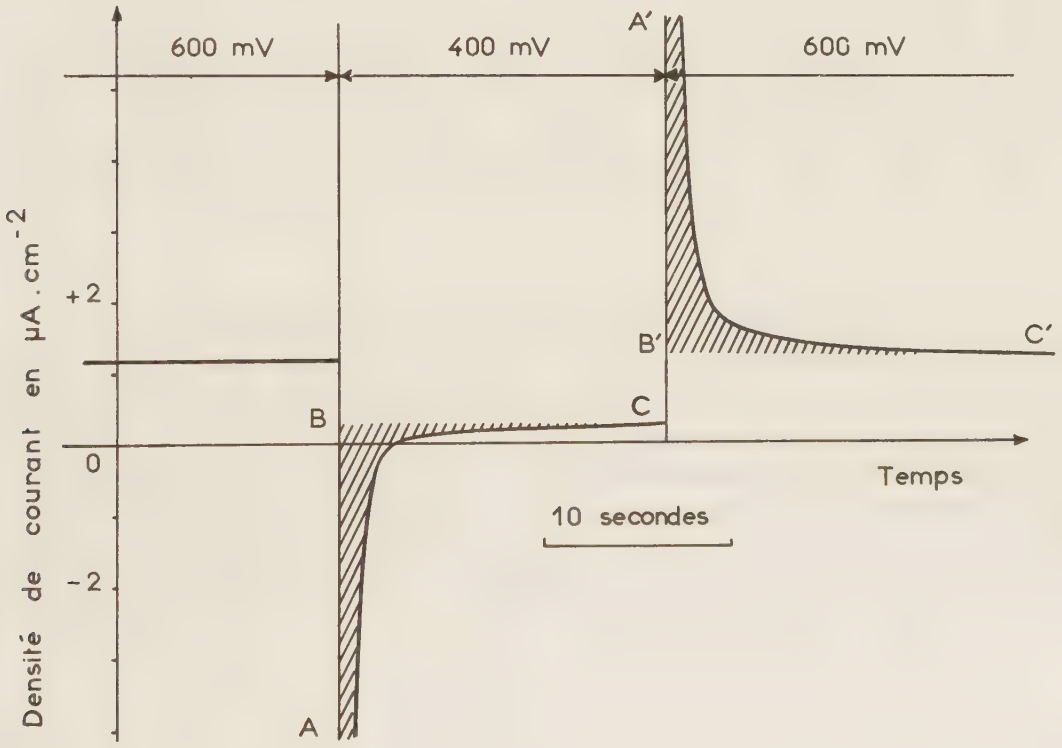


Figure 20 : Phénomène transitoire observé après changement de potentiel :

- branche AC : intensité cathodique supplémentaire après diminution de E
- branche A' C' :intensité anodique supplémentaire après augmentation de E.

La courbe expérimentale $i_{suppl.} = f(t)$ suit une loi pratiquement exponentielle qui permet, par extrapolation, de déterminer l'aire à partir de l'instant $t = 0$. Il convient d'ailleurs de noter que l'intervalle de temps sur lequel porte cette extrapolation est très court, ce qui réduit les erreurs possibles sur la quantité d'électricité ainsi obtenue. On peut d'autre part négliger la fin de la courbe où l'intensité est très faible.

Soit $i = i_o\, e^{-kt}$ l'équation de la partie utile de la courbe, on a :

$$Q = \int_o^\infty i\, dt = -\frac{i_o}{k}\left[e^{-kt}\right]_o^\infty = \frac{i_o}{k}$$

Le tableau ci-dessous donne à titre d'exemple les résultats obtenus sur un échantillon recouvert d'un film formé à 700 mV/E.C.S. pendant une heure après décapage :

E_1	(mV/E.C.S.)	600	400
E_2	"	500	300
ΔE	"	100	100
i_o	($\mu A.\ cm^{-2}$)	5,3	7,3
$\frac{1}{k}$	(s)	0,8	0,9
Q	($\mu C.\ cm^{-2}$)	4,2	6,5
$C = \frac{Q}{V}$	($\mu F.\ cm^{-2}$)	42	65

Les capacités obtenues sont trop importantes pour qu'elles puissent correspondre à la charge ou à la décharge d'un condensateur. On peut par contre attribuer les phénomènes transitoires observés ici à un processus d'adsorption ou de désorption localisé à l'interface film-solution. En effet, quand le potentiel augmente, le nombre d'anions adsorbés croît ; ce phénomène s'accompagne d'un échange de charges qui se traduit par l'intensité supplémentaire mise en évidence sur nos courbes. Ainsi les intensités positives observées après augmentation de la tension correspondent à une adsorption d'anions, les intensités négatives obtenues dans le cas contraire à leur désorption.

Deuxième partie

REACTIONS CATHODIQUES SUR L'ACIER INOXYDABLE EN MILIEU NITRIQUE

Lorsque l'acier inoxydable est immergé seul dans un milieu corrosif tel que l'acide nitrique, son potentiel et sa vitesse de corrosion sont déterminés par l'équilibre entre les réactions anodiques et cathodiques dont il est le siège. L'étude des réactions cathodiques et des facteurs capables de les modifier présente donc un intérêt pratique immédiat. Nous étudierons successivement les réactions relatives au milieu nitrique bouillant lui-même, puis la réduction de divers oxydants dans ce milieu.

A - REDUCTION DU MILIEU NITRIQUE

Dans le domaine de potentiel correspondant au palier de passivité la détermination des courbes élémentaires a été effectuée suivant la méthode classique indiquée plus haut. Notons que, dans le domaine du pic d'activité, l'intensité anodique ne peut plus être obtenue par extrapolation mais doit être calculée par mesure de la perte de poids de l'acier en fonction du potentiel.

1° - Acier 18/10

La courbe AC de la figure 21 représente la réduction du milieu nitrique. Quand l'acier passif est polarisé pour la première fois à un potentiel inférieur à 0 mV/E.C.S., l'intensité cathodique augmente avant de se stabiliser. Cette variation correspond à une modification de l'électrode car elle n'a pas lieu pour les polarisations ultérieures dans le même domaine de potentiel. Cette transformation est obtenue d'autant plus rapidement que le potentiel est plus négatif, ce qui conduit à l'attribuer à la réduction cathodique du film passif. La partie AB de la courbe correspond donc à la réduction de l'acide nitrique sur une électrode recouverte de la seule couche adsorbée.

Pour des potentiels supérieurs à 0 mV/E.C.S. (segment BC), il convient, pour obtenir des résultats reproductibles, d'utiliser un milieu bien défini. Or l'acide nitrique 12 N donne naissance au cours du stockage à des oxydes d'azote dont la concentration varie en particulier avec la température et l'éclairement. Après dilution, ceux-ci donnent naissance à un composé (vraisemblablement l'acide nitreux [19] capable de se réduire sur l'acier et donc d'augmenter l'intensité de la réaction cathodique. Nous avons supprimé les dispersions dues à ce phénomène en effectuant un barbotage de gaz (azote ou oxygène) dans l'acide concentré avant de préparer des solutions. Un tel barbotage (et l'ébullition elle-même) serait en effet

inopérant après dilution puisque les produits parasites ne seraient plus gazeux.

Il faut également éviter que certains composés formés à la suite de la réduction de l'acide nitrique soit sur l'acier, soit sur la contre-électrode, puissent venir perturber de la même manière les réactions cathodiques.

Dans ces conditions la réduction cathodique de l'acide nitrique (et de traces inévitables d'acide nitreux) sur le film passif est représentée par le segment BC. En l'absence de ces précautions on atteint une valeur plus élevée de l'intensité. Le segment B'C' par exemple a été obtenu en faisant barboter des vapeurs nitreuses dans la solution.

En ce qui concerne l'influence de l'état de surface, on peut remarquer que pour un potentiel déterminé un écrouissage superficiel de l'acier accroît la vitesse de réduction cathodique du milieu sans modifier sensiblement la réaction anodique. Le point d'intersection des courbes anodique et cathodique se trouve alors déplacé de telle sorte que la vitesse de corrosion et le potentiel d'équilibre soient plus élevés quand le métal est écroui.

2° - Acier au silicium

La courbe représentant l'intensité de la réaction cathodique en fonction du potentiel (figure 22) a été déterminée sur l'acier au silicium dans les mêmes conditions que précédemment. Toutefois, la vitesse de dissolution du film étant importante, la valeur finale de l'intensité est obtenue beaucoup plus rapidement que dans le cas de l'acier 18/10. Dans le domaine de potentiel correspondant au palier de passivité, l'intensité anodique très importante masque complètement la réaction cathodique qui ne peut plus être déterminée.

B - REDUCTION DE DIVERS OXYDANTS

Mise à part l'hypothèse d'un film poreux permettant un contact direct entre la solution et le métal, il est exclus que des ions de grandes dimensions tels que MnO_4^- par exemple traversent le film pour être réduits directement sur le métal. Cette réaction cathodique a donc lieu à l'interface film-solution, le film jouant le rôle de conducteur électronique. L'étude de ces réactions montre que leur vitesse est limitée et qu'il est possible d'en déterminer dans certains cas l'étape régulatrice.

Les deux aciers examinés au cours de cette étude apportent ici des renseignements complémentaires. La vitesse de corrosion, en présence ou non d'oxydants, est plus aisée à déterminer sur l'acier au silicium pour laquelle elle est plus élevée. Par contre il est préférable de rechercher les variations éventuelles des réactions cathodiques pendant la formation d'un film sur l'acier 18/10 où cette opération est plus lente.

1° - Etudes sur l'acier au silicium

Nous avons présenté dans un précédent chapitre la courbe donnant les pertes de poids de l'acier au silicium après 24 heures d'immersion en milieu HNO_3 5 N bouillant, le potentiel étant maintenu soit au moyen d'un potentiostat, soit par l'addition de divers oxydants (figure 17). Les points obtenus se plaçant dans tous les cas sur une même courbe, on peut conclure que les réactions anodiques (dissolution du

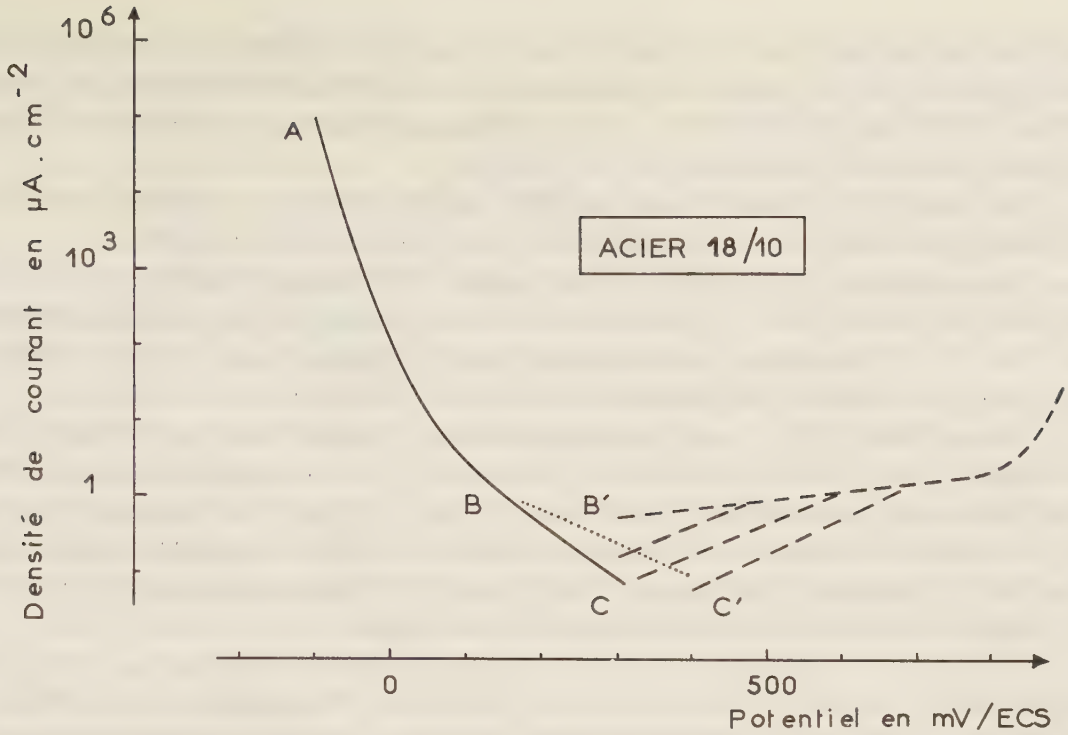


Figure 21 : Réactions cathodiques sur l'acier 18/10 dans l'acide nitrique bouillant :
- courbe ABC : intensité cathodique élémentaire en fonction du potentiel
- branche B'C' : idem, après barbotage de vapeurs nitreuses
On a reporté en tirets les intensités anodiques élémentaires (Cf. figure 7).

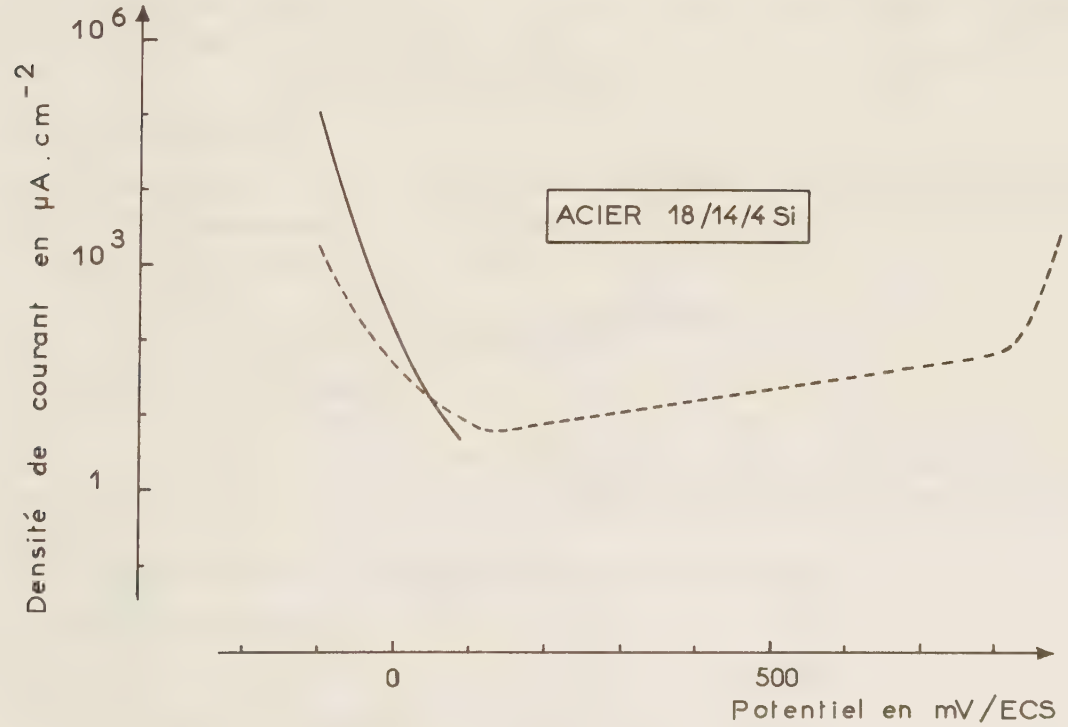


Figure 22 : Réactions cathodiques sur l'acier au silicium dans l'acide nitrique bouillant. La courbe en traits pleins représente l'intensité cathodique élémentaire en fonction du potentiel. On a reporté en tirets l'intensité anodique élémentaire (Cf. figure 15).

métal, formation du film) ne sont pas modifiées par la présence d'une réaction de réduction. Dans ces conditions, on peut calculer l'intensité élémentaire relative à une telle réduction en mesurant, pour un même potentiel, les intensités obtenues avec et sans addition d'oxydant.

La figure 23 rassemble les courbes représentant les intensités des réactions élémentaires anodiques et cathodiques sur l'acier au silicium.

Les courbes A_s et A sont relatives aux réactions anodiques dans l'acide nitrique respectivement avec et sans sulfate. Les courbes C, C' et V représentent les réactions de réduction des oxydants présents : cérium (C et C') et vanadium (V). L'indice s indique comme précédemment la présence de sulfate.

Les courbes C et C' qui correspondent à la réduction du cérium introduit respectivement à des concentrations de 1 g/l et 0,1 g/l sont parallèles et séparées par une distance correspondant à un facteur 10 de la densité de courant. En d'autres termes, la vitesse de réduction des ions cérium est proportionnelle à leur concentration dans le domaine de potentiel étudié. Ce résultat, classique sur une électrode inattaquable, se retrouve ici sur une électrode passive.

D'autre part, on peut remarquer que la pente des courbes C, C' et V est plus faible que ne le prévoirait la loi de Tafel (150 mV/décade). On en déduit que les vitesses des réactions cathodiques sont limitées. On observe généralement un tel phénomène lorsque la vitesse de diffusion de l'oxydant devient insuffisante au voisinage de l'électrode ; il faut cependant remarquer ici que, l'acier étant passif, l'étape limitant la cinétique de réduction peut être également un phénomène localisé dans le film lui-même (transfert des électrons) ou à l'interface film-solution (adsorption temporaire des espèces à réduire).

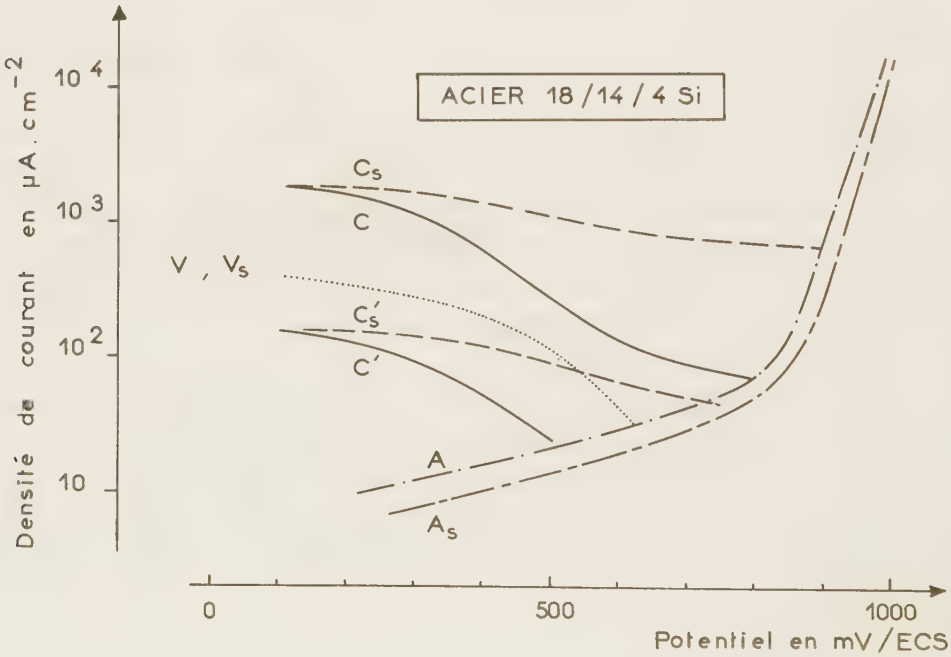


Figure 23 : Courbes de réduction de divers oxydants sur l'acier au silicium en milieu nitrique :

- C et C', cérium(IV) 1 et 0,1 g/l
- V , vanadium(V) 1 g/l

La courbe A est relative à la réaction anodique élémentaire

L'indice s correspond à l'addition de 1 g d'ion sulfate par litre.

Afin de déterminer le mécanisme qui régit la cinétique de la réaction cathodique, nous avons étudié l'effet d'une addition de HSO_4^- (10^{-2} M) dans l'acide nitrique 5 N contenant l'oxydant considéré.

Dans le cas du cérium, la présence de traces d'ions sulfates modifie sensiblement la vitesse de réduction du cérium (courbes C et C_s). Si leur action augmentait la vitesse de diffusion des ions, les courbes C et C_s se déduiraient par translation, ce qui est contraire à l'expérience. On peut en conclure que, dans le domaine de potentiel où les ions sulfates interviennent, la vitesse de réduction des ions cérium n'est pas limitée par un phénomène de diffusion.

Les expériences effectuées en présence d'ions sulfates permettent également d'éliminer l'hypothèse selon laquelle le mécanisme le plus lent serait le passage des électrons à travers le film passif. En effet, si ce transfert était accéléré par l'effet des ions HSO_4^- , toutes les réactions cathodiques devraient être augmentées indépendamment de la nature de l'oxydant. Or l'addition de sulfate ne modifie pas la courbe relative à la réduction du vanadium (figure 23). Une telle addition reste également sans effet sur le potentiel d'équilibre de l'acier dans l'acide nitrique contenant des ions MnO_4^- .

L'étape déterminant la vitesse des réactions cathodiques n'est donc ni l'arrivée des ions réductibles, ni celle des électrons à l'interface film-solution. On doit donc retenir comme seule possible la dernière des hypothèses formulées plus haut selon laquelle cette vitesse de réaction est limitée par l'adsorption des ions, car l'échange d'électrons nécessite une fixation au moins temporaire de la substance réductible sur le film.

Dans le cas des cations, on peut supposer que cette fixation et ce transfert de charges sont facilités par la présence d'une couche d'ions HSO_4^- adsorbés sur le film. Un tel mécanisme permet d'expliquer l'action très marquée des ions sulfates sur la vitesse de réduction du cérium.

2° - Etudes sur l'acier 18/10

La détermination de l'intensité des réactions cathodiques s'effectue, comme dans le cas de l'acier au silicium, en comparant, pour une même tension d'électrode, la valeur de l'intensité en présence ou non d'oxydant.

a - Réactions cathodiques sur le film en formation

L'évolution de l'intensité à potentiel constant, relativement lente sur l'acier 18/10, montre que les courbes I = f(t) avec et sans oxydant ont un écart constant ; la vitesse des réactions cathodiques reste donc inchangée pendant la croissance du film ; on peut en conclure qu'elle n'est pas limitée par le passage des électrons à travers le film.

On retrouve ainsi de façon directe un résultat obtenu dans le cas de l'acier au silucium au cours de l'étude de l'influence des ions sulfates sur la cinétique des réactions cathodiques.

b - Réactions cathodiques en présence de divers films

Contrairement à ceux qui recouvrent l'acier au silicium, les films passifs sur l'acier 18/10 sont suffisamment insolubles pour permettre des mesures d'intensité à différents potentiels en présence d'un film déterminé. On a reporté sur la

figure 24 les courbes-témoins A 4, A 6 et A 8 représentant les réactions anodiques de l'acier dans l'acide nitrique en présence de films passifs formés respectivement à 400, 600 et 800 mV/E.C.S. pendant une heure après décapage ; la courbe K représente la réduction du milieu sur ces mêmes films.

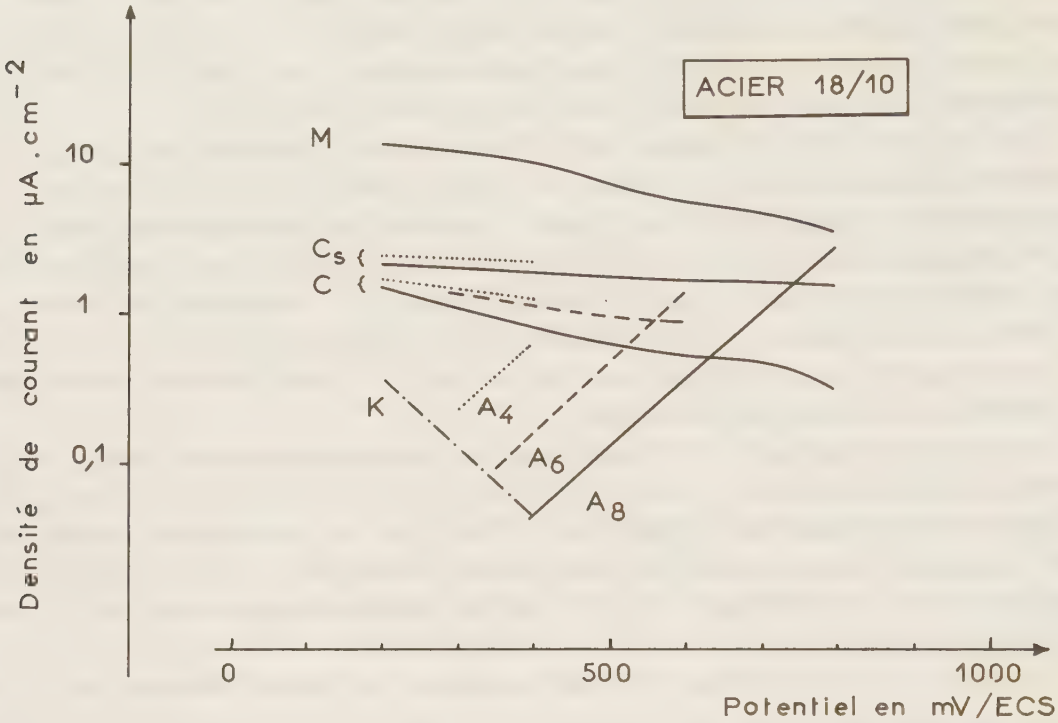


Figure 24 : Courbes de réduction de divers oxydants en milieu nitrique sur l'acier 18/10 recouvert d'un film :

——— formé 1 heure à 800 mV/E.C.S.
----- formé 1 heure à 600 mV/E.C.S.
····· formé 1 heure à 400 mV/E.C.S.
C : cérium(IV) 10^{-2} g/l
M : manganèse(VII) 10^{-3} g/l

Les courbes A sont relatives à la réaction anodique élémentaire.

La courbe K donne, à titre comparatif, la réaction cathodique sans addition d'oxydant. L'indice s correspond à l'addition de 1 g d'ion sulfate par litre.

La comparaison de ces résultats avec ceux obtenus en présence d'oxydants permet de construire les courbes de réduction suivantes :

Repère	Ion	Concentration
M	Mn (VII)	10^{-3} g/l
C	Ce (IV)	10^{-2} g/l
C_s	Ce (IV)	10^{-2} g/l
	+ HSO_4^-	1 g/l

On constate que la position des courbes relatives à la réduction du cérium tétravalent dépend du potentiel de passivation de l'acier. Les transferts d'électrons à travers les films passifs n'étant pas en cause, comme nous l'avons vu plus haut, on peut attribuer les écarts de cinétique observés à des variations des conditions d'adsorption des ions à l'interface film-solution.

De plus la figure 24 montre que la présence d'ions sulfates augmente la vitesse de réduction des ions cérium (courbes C et C_s) ; comme dans le cas de l'acier au silicium, on peut attribuer cette accélération à une modification du processus d'adsorption.

CONCLUSION

L'étude du comportement dans l'acide nitrique à l'ébullition de deux aciers inoxydables, respectivement 18/10 et 18/14/4 Si, permet de mettre en évidence certaines propriétés des films passifs existant sur ces aciers. Nous avons montré en particulier que leur pouvoir protecteur croît avec la tension d'électrode à laquelle ils ont été formés, bien que l'intensité de la réaction anodique augmente avec le potentiel.

On peut considérer que le métal à l'état passif est soumis continuellement à des phénomènes locaux de décapage et de repassivation ; une forte densité de courant est susceptible d'augmenter cette destruction du film, en particulier dans le domaine transpassif où la disparition du film peut être attribuée à la vitesse de dissolution plus rapide de l'alliage.

Dans le cas particulier de l'acier au silicium, le film se dissout rapidement dans le milieu nitrique bouillant et l'équilibre entre sa vitesse de formation et sa vitesse de disparition est atteint en quelques minutes. Son degré de passivité reste alors constant tandis que, sur l'acier 18/10, l'évolution du film se poursuit pendant un temps très long.

D'autre part, le chrome hexavalent en solution présente un comportement particulier vis-à-vis de l'acier au silicium ; il participe en effet à la formation du film passif dont il augmente le pouvoir protecteur. Quand la concentration du Cr (VI) augmente, la vitesse de corrosion de l'alliage passe par un minimum pour une teneur de 30 ± 10 mg/l.

A la suite de cette étude sur les propriétés de la couche passive nous avons montré que toute variation du potentiel imposé entraîne le passage d'une intensité anormale que l'on peut attribuer à des phénomènes d'adsorption-désorption à l'interface film-solution.

Dans le second chapitre nous avons déterminé divers paramètres modifiant la cinétique des réactions cathodiques et susceptibles par conséquent d'accroître la vitesse de corrosion de l'acier par élévation de son potentiel d'équilibre. Parmi ces facteurs on peut citer la présence dans la solution de produits de décomposition de l'acide nitrique (en particulier l'acide nitreux) ou de divers oxydants ainsi que l'existence d'un écrouissage superficiel sur l'acier. Enfin l'influence des ions sulfates sur la vitesse de certaines réactions cathodiques nous a permis de montrer l'importance des phénomènes d'adsorption à la surface du film passif.

En définitive, des méthodes électrochimiques nous ont permis d'étudier le comportement en milieu nitrique d'un acier inoxydable 18/10 et de montrer quelques conséquences d'une addition de silicium dans cet acier sur ses propriétés à l'état passif.

BIBLIOGRAPHIE

[1] CORIOU H., DESESTRET A., GRALL L., HOCHMANN J.
C.R. Acad. Sci. Paris, 1962, 254, 4467

[2] CORIOU H., DESESTRET A., GRALL L., HOCHMANN J.
Mém. Sci. Rev. Métal., 1964, 61, 177-183

[3] UHLIG H.H., LORD Jr. S.S.
J. Electrochem. Soc., 1953, 100, 216-221

[4] EVANS U.R.
The Corrosion and Oxydation of Metals
Ed. Edward Arnold, London 1960

[5] ORD J.L.
J. Electrochem. Soc., 1966, 113, 213-217

[6] FRANKENTHAL R.P.
J. Electrochem. Soc., 1967, 114, 542-547

[7] ANDREEVA V.V.
Proceedings Second International Congress on Metallic Corrosion
New-York, 1963, 535-546

[8] PLANTE G.
C.R. Acad. Sci. Paris, 1969, 269, 1473-1475

[9] MARKOVAC V., COHEN M.
J. Electrochem. Soc., 1967, 114, 674-678

[10] KRUGER J.
Corrosion, 1966, 22, 88-97

[11] OKAMOTO G., KOBAYASHI H., NAGAYAMA M., SATO N.
Z. Elektrochem., 1958, 62, 775

[12] AMMAR I.A., DARWISH S.,
Electrochim. Acta, 1967, 12, 225-239

[13] PLANTE G.
C.R. Acad. Sci. Paris, 1970, 270, 275-278

[14] TOMASHOV N.D., CHERNOVA G.P.
Dokl. Akad. Nauk SSSR, 1954, 98, 435

[15] BATRAKOV V.P.
Dokl. Akad. Nauk SSSR, 1954, 99, 97

[16] HOAR T.P.
Corr. Sci., 1967, 7, 341-355

[17] PLANTE G.
C.R. Acad. Sci. Paris, 1965, 261, 994-996

[18] HACKERMAN N., POWERS R.A.
J. Phys. Chem., 1953, 57, 139-142

[19] SANFOURCHE
Ann. Chim., 1924, 10, 5, cité par P. PASCAL
Nouveau traité de chimie minérale,
Masson et Cie, Paris 1956, tome X, p. 506

Manuscrit reçu le 22 juin 1970

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

La fragilisation des austenites par l'hydrogène

Vu et approuvé
Paris, le 9 février 1970
Le Doyen de la Faculté des Sciences
de Paris

Marc ZAMANSKY

Vu
et Permis d'Imprimer
Le Recteur de l'Académie
de Paris

Robert MALLET